

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10125608 A

(43) Date of publication of application: 15.05.98

(51) Int. Cl

H01L 21/205

H01L 21/20

(21) Application number: 08282524

(71) Applicant: SHOWA DENKO KK

(22) Date of filing: 24.10.96

(72) Inventor: UDAGAWA TAKASHI

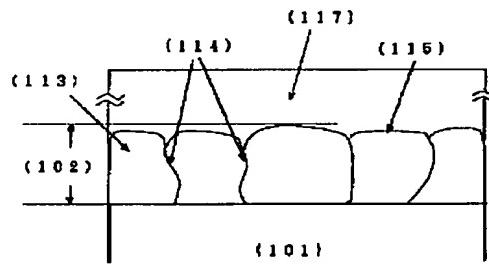
(54) COMPOUND-SEMICONDUCTOR EPITAXIAL
WAFER

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a III group nitride growing layer which exhibits a good crystallizability and good surface conditions which lead to the uniformity of device properties in a compound-semiconductor epitaxial wafer, comprised of the III group nitride layer which is grown on a buffer layer.

SOLUTION: A compound-semiconductor epitaxial wafer is comprises of a buffer layer 102, made of III group nitride semiconductor laminated ion the surface of a crystal substrate and an epitaxial layer made of III group nitride semiconductor which is laminated on the buffer layer 102. In this case, the buffer layer 102 is made of a group 113 of single crystal particles which are in the state of as-grown, adhered to each other on their winding sides, and whose tops 115 are approximately flat or curved. The single crystal particles also adhere to reach other with an angle made by laminating directions of the single crystal surface (orientation), equal to or less than 30°.



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-125608

(43)公開日 平成10年(1998)5月15日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 L 21/205
21/20

識別記号

F I
H 0 1 L 21/205
21/20

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全21頁)

(21)出願番号 特願平8-282524

(22)出願日 平成8年(1996)10月24日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父研究所内

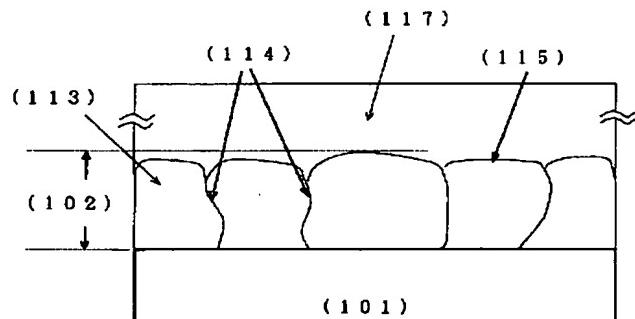
(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 化合物半導体エピタキシャルウエハ

(57)【要約】

【課題】 バッファ層上に成長したIII族窒化物層から構成される化合物半導体エピタキシャルウエハにあって、特に、素子特性の均一化を図る結晶性及び表面状態に優れるIII族窒化物成長層を提供する。

【解決手段】 結晶基板表面上に積層したIII族窒化物半導体からなるバッファ層と、該バッファ層上に積層したIII族窒化物半導体からなるエピタキシャル層とから構成される化合物半導体エピタキシャルウエハに於いて、該バッファ層が単結晶粒の集合体からなり、前記バッファ層を構成する単結晶粒は、a s - g r o w n 状態で相互に接合する側面を迂曲として合着し、かつ頂部の天板部を略平坦若しくは曲面状としてなるものとする。また、該単結晶粒が、単結晶面の積層方向(配向方向)が互いになす角度を30度以内として接合してなるものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶基板表面上に積層したIII族窒化物半導体からなるバッファ層と、該バッファ層上に積層したIII族窒化物半導体からなるエピタキシャル層とから構成される化合物半導体エピタキシャルウエハに於いて、

該バッファ層が単結晶粒の集合体からなり、前記バッファ層を構成する単結晶粒は、 $a_s - g_r o w n$ 状態で相互に接合する側面を迂曲として合着し、かつ頂部の天板部を略平坦若しくは曲面状としてなることを特徴とする化合物半導体エピタキシャルウエハ。

【請求項2】 上記のバッファ層を構成する単結晶粒が、 $a_s - g_r o w n$ 状態で相互の積層方位の角度差を30度以内とすることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体エピタキシャルウエハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、III族窒化物半導体からなるエピタキシャル層を有する化合物半導体エピタキシャルウエハに係わり、特に、III族窒化物半導体の単結晶粒の集合体からなるバッファ層を具備する化合物半導体エピタキシャルウエハに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、青色LEDに用いられるIII族窒化物半導体のエピタキシャル層を有する化合物半導体エピタキシャルウエハにおいては、サファイア ($\alpha - A_1 O_3$ 単結晶) 基板上に $A l_x G a_y I n_{1-x-y} N$ (但し、 $0 \leq X + Y \leq 1$ 、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$) からなるエピタキシャル層を形成するに際し、サファイア基板上に $A l_a G a_{1-a} N$ ($0 \leq a \leq 1$) からなるバッファ層 (緩衝層) を設けるのが一般的であった (特開平2-229476号公報参照)。基板とするサファイアとIII族窒化物半導体のエピタキシャル層とは格子不整合の関係にあるため (「日本結晶成長学会誌」、Vol. 15 (1988)、334頁参照)、該バッファ層は、基板とエピタキシャル層との格子不整合を緩和することを主たる目的として設けられるものである。換言すれば、該バッファ層は、サファイア基板上に格子不整合系のIII族窒化物半導体エピタキシャル層を形成するにあたって、格子不整合に起因するエピタキシャル層の表面状態或いは結晶品質の劣化を低減する等、結晶学的に重要な役目を担うものとなっている。

【0003】 従来から、バッファ層が具備すべき結晶形態に関しては「非晶質」である必要性が提示されてきた (「日本結晶成長学会誌」、Vol. 15、No. 3 & 4、74~82頁)。さらに「非晶質」膜と云えども、その内部に例えば単結晶粒が混在している膜が好ましいバッファ層であるとされてきた (特開平2-229476号公報参照)。図1は従来より好ましいとされてきた構成を有するバッファ層の断面模式図の一例である。從

来のバッファ層 (102) の構成主体は、あくまでも非晶質体 (104) であり、単結晶粒 (105) はその中に疎らに散在しているものである。従来の非晶質からなるバッファ層は、基板表面が単結晶粒で充分に被覆される程、多量の単結晶粒が非晶質膜内に混在しているものではなかった。

【0004】 非晶質バッファ層は、 $A l_x G a_y I n_{1-x-y} N$ ($0 \leq X + Y \leq 1$ 、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$) からなる活性層等の素子特性の顕現を担う機能層の形成

10 が概ね1000°C程度或いはそれ以上の高温で行われるのに対し、それよりも低温で成膜されている。例えば、非晶質からなるバッファ層を成長させるための温度として、従来から200°C若しくは400°Cから900°C (特開平4-297023号、特開平2-229476号及び特開平7-3121350号公報参照) 或いは400°Cから800°C (特開平6-151962号公報参照) の範囲が開示されている。最近では、もっぱら500°C前後という従来から開示されている温度範囲に於いて比較的低い温度がバッファ層の成長温度として採用されている (アプライド フィジクス レターズ (App 1. Phys. Lett., 68, No. 20 (1996)、2867~2869頁)。また、従来の非晶質バッファ層の層厚は概ね、10nm~50nmと薄く設定されている (特開平2-229476号公報参照)。

【0005】 上記の如く構成される従来の非晶質のバッファ層とサファイア等の結晶基板との界面に於ける接合状況を見ると、結晶基板 (図1の(101)参照) の表面 (図1の(103)参照) は、大部分が非晶質体 (図1の(104)参照) で被覆されているものである。この様に基板表面が非晶質体被膜により理想的に充分に被覆されていればこそ、その被膜 (バッファ層) が下地層となり、高温で成長される成長層の2次元的な (平面的な) 成長が促進されたと考えられてきた。低温バッファ層上に高温でIII族窒化物半導体層を成膜する場合に従来より想像されている成長の模様を図2に模式的に示す。非晶質膜内に散在する単結晶粒 (105) を成長核として発生した成長島 (106) は、基板 (101) を覆う非晶質被膜を下地として2次元的 (平面的に) に成長する。成長が進行するに従い、上部がほぼ平坦な成長島 (106) は隣接する成長島 (106) と相互に接合して、やがて層状となる。図3は基板 (101) を被覆する非晶質膜が高温での成膜時に於いてもくまなく残存し、下地層として作用することにより成長島相互の接合が進行して、表面が平坦な層となる理想的な過程を模式的に示したものである。

【0006】 ところが実際は、非晶質のバッファ層上へ高温でIII族窒化物半導体層を成膜するために、非晶質バッファ層を高温の成膜環境下に曝した場合に、バッファ層を構成する非晶質体は昇華等により消失してしまう。高温成膜環境への移行する際のバッファ層の状態の

変化を図4に模式的に示す。非晶質体が昇華等により消失した領域(108)では結晶基板(101)の表面が露呈する。僅かに残存した非晶質体(104)の一部は結晶化した粒体(109)となる場合もある。単結晶粒(105)の多くはそのまま残存して成長核を提供する。非晶質からなるバッファ層の消失により基板表面が露呈した領域が存在する場合の、高温での成膜時に於ける成長島の発生、成長の模様を図5を基に説明する。単結晶粒(105)を核として成長する成長島(106)は、結晶基板が露呈している領域(108)では、単結晶粒が存在せず、成長核がないため成長島の発達度合いがそもそも小さい。この領域(108)ではまた、非晶質体が存在しないため、成長島の横方向への2次元的な成長が起こり難く、成長島は相互に接続して連続膜をもたらすに充分な程、横方向には拡張しない。むしろ、成長島(106)は縦(鉛直)方向に柱状に成長する傾向を示す。即ち、縦方向の成長速度が横方向に比べて速くなり、柱状結晶の成長が促進される。縦方向とは、サファイアC面上のGaNからなる成長島の場合、GaNの結晶格子のc軸方向であり、横方向とはその結晶格子のa軸方向である。一方、たまたま都合良く下地層が残存した領域では、単結晶粒(105)を核として発生した成長島(106)は2次元的な成長の様態を示して横方向に成長する。即ち、横方向の成長速度が縦方向に比べて大きくなる。横方向の成長速度が大であると成長島の底面(基板との接触面)は拡張され、相互に接合する機会が増すため、都合良くバッファ層が残存した領域では、表面が平坦で連続性のある層が形成され易い。

【0007】上記の様に非晶質バッファ層による結晶基板表面の被覆の有無は、バッファ層上に成長させるIII族窒化物半導体層の成長様式の不均等化をもたらす。この不均等な成長様式はIII族窒化物半導体層の表面状態の悪化を帰結するのみでなく、所望する電気的特性の獲得をも阻害する。図6は非晶質からなるバッファ層上に高温で成長したIII族窒化物半導体層からなるエピタキシャル層の断面であって、特にエピタキシャル層の表面にピット(細孔)の存在が認められる領域の断面模式図である。このエピタキシャル層(110)はn形のバッファ層(102)とp形の第一のエピタキシャル層(111)とn形の第二のエピタキシャル層(112)から構成され、第一と第二のエピタキシャル層により構成されるpn接合を含むものである。ピット(107)は、結晶基板(101)上に堆積したバッファ層(102)を構成する非晶質体が消失した領域(108)にほぼ対応して発生する。同領域(108)では、横方向成長が緩慢となり上記の様に柱状の結晶からなる成長島が発生する。柱状結晶は互いに孤立して散在するため相互に合着する機会が小さく、柱状結晶間は空隙(間隙)として残存する。この空隙が成長層表面にピットを発生させる原因と考えられる。このようなエピタキシャルウエハに

おいては、ピット(107)部で、バッファ層(102)と第二のエピタキシャル層(112)とが構造的にも電気的にも接合される不具合な事態を招く。第二のエピタキシャル層(112)とバッファ層(102)は同一の伝導形を有する層であるため、両層間で電気的な導通が発生する。非晶質被膜の消失が都合良く免れた領域にあっては、第一及び第二のエピタキシャル層とで所望するpn接合が形成され得る。しかし、基板の大部分の面積を占める非晶質被膜が消失した領域では、電気的な短絡により正常なpn接合がもたらされない。即ち、不均一な接合特性がもたらされる。図7はピットを多く含むエピタキシャル層から作製されたpn接合型III族窒化物半導体発光ダイオード(LED)の電流-電圧特性の一例である。ピットが密集した領域で上記の様な電気的な短絡をもたらす構成が形成されているため、整流性を示す正常な電流-電圧特性が得られていない。この様に、非晶質体を主体として構成される従来のバッファ層にあっては、非晶質バッファ層の消失により結晶学的にも電気的にも悪影響を及ぼすことが問題となっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の非晶質からなるバッファ層を備えた化合物半導体エピタキシャルウエハに付随する問題点は、高温環境下に於けるバッファ層の構成主体である非晶質体の消失に起因する、被堆積層(基板)の表面の露呈にあった。従って、高温での成膜環境下に於いても容易には消失しない構成要素を主体とし、被堆積層の表面を充分に被覆できるバッファ層を形成することにより、従来の非晶質バッファ層に関する問題点を解決できると考慮される。非晶質体が容易に消失するのはそれを構成する原子間の結合が軟弱であるからである。従ってバッファ層は、高温環境下で受容する熱エネルギーを勘案しても尚且、結合の切断が容易には生じない強い結合力を保有する構成形態を具備することが要求される。非晶質に比べ、より大きな構成原子間の結合力を内包する結晶形態の一つには単結晶があることは周知である。しかし、単結晶からなるIII族窒化物半導体バッファ層は成長温度を900℃を越える温度とすることにより初めて得られることが知られてはいるものの、単結晶からなるバッファ(緩衝)層は、従来から良好な表面モフォロジーを与えない等の理由からバッファ層として不適であるとされてきた(特開平4-297023号及び特開平7-312350号公報参照)。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、基板表面を被覆するバッファ層の材料として、単結晶の熱的耐性の優位性に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、従来単結晶が得られないとされた成長温度条件下でも、他の成長条件を精密に調整さえすれば単結晶粒が容易に形成でき、且つその単結晶粒の形状並びに集合形態を規定すれば、従来の非晶質からなるバッファ層に付随する欠点を払拭でき

る効用に優れた単結晶粒の集合体からなるバッファ層を形成することができることを見出し本発明に至ったものである。即ち本発明は、結晶基板表面上に積層したIII族窒化物半導体からなるバッファ層と、該バッファ層上に積層したIII族窒化物半導体からなるエピタキシャル層とから構成される化合物半導体エピタキシャルウエハに於いて、該バッファ層が単結晶粒の集合体からなり、前記バッファ層を構成する単結晶粒は、 $a_s - g_r o w_n$ 状態で相互に接合する側面を迂曲として合着し、かつ頂部の天板部を略平坦若しくは曲面状としてなることを特徴とするものである。また、本発明は特に、上記のバッファ層を構成する単結晶粒が、 $a_s - g_r o w_n$ 状態で相互の積層方位の角度差を30度以内とすることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係わるバッファ層を構成する材料を説明する。バッファ層は例えば、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)若しくはホウ素(B)等の少なくとも一つのIII族元素と窒素とを含むIII族窒化物半導体から構成する。このIII族窒化物半導体の例には、窒化ガリウム(GaN)、窒化アルミニウム(AlN)や窒化インジウム(InN)等の2元化合物がある。また、窒化アルミニウム・ガリウム混晶($Al_x Ga_{1-x} N : 0 < x < 1$ (以下、同じ))、窒化ガリウム・インジウム混晶($Ga_x In_{1-x} N$)、窒化アルミニウム・インジウム混晶($Al_x In_{1-x} N$)等の3元混晶や窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム($Al_a Ga_b In_c N : 0 \leq a, b, c \leq 1, a+b+c=1$)等の4元混晶などの多元混晶がある。ホウ素を含む $B_d Al_e Ga_f In_g N (0 < d \leq 1, 0 \leq e, f, g \leq 1, d+e+f+g = 1)$ からもバッファ層を構成できる。更に、窒素元素以外のヒ素(元素記号: As)やリン(元素記号: P)等の第V族元素を含むIII族窒化物半導体からも本発明に係わる低温バッファ層を構成することができる。この複数の第V族元素を含むIII族窒化物半導体には、化学式 Ga_NAs 、 Ga_NP 、 Al_NAs 、 Al_NP 、 In_NAs 、 In_NP 等の(III)-N_m-V_{1-m}(III)は第III族元素を表す。Vは窒素以外の第V族元素を表し、 $0 < m < 1$ である。)で総括される一つの第VI族元素と二つの第V族元素を含む3元系結晶がある。また、 $AlGaNA_s$ 、 $AlGaNP$ 、 $GaInNA_s$ 、 $GaInNP$ 、 $BGaNA_s$ 、 $BGaNP$ 、 $BA1NA_s$ 、 $BA1NP$ 、 $BiInNA_s$ 、 $BiInNP$ 、 $AlInNA_s$ 、 $AlInNP$ 、 $AlGaiInNA_s$ 、 $AlGaiInNP$ 、 $GaNPA_s$ 、 $AlNPA_s$ 、 $BGaNAsP$ 、 $InNPA_s$ 、 $AlGaInNPA_s$ 等の複数の第III族元素と窒素とヒ素とリン等の複数の第V族元素からなる4元或いは多元結晶からもバッファ層を構成できる。

【0011】本発明では、上記のIII族窒化物半導体材料からなる単結晶粒の集合体をもってバッファ層を構成する。単結晶粒からバッファ層を構成する理由は、結晶を構成する原子間相互の結合力が非晶質のそれに比較して強力であることによる。この結合力の強さにより前記の如く高温でのバッファ層の消失が防止できる。即ち、本発明では、バッファ層の構成要素を従来の非晶質とは異にする単結晶粒とすることをもってバッファ層の消失による基板表面の露呈を防止するものである。

【0012】本発明では、バッファ層の構成要素である単結晶粒を、従来バッファ層の成長に供される温度範囲の中から特に限定された温度範囲である約600℃から約750℃に於いて、成長条件の精密な制御により $a_s - g_r o w_n$ 状態で得るものである。その様にして形成された単結晶粒の集合体から構成されるバッファ層は高温下でも殆ど消失せず、従来の非晶質バッファ層に対して優位性がある。これに加え、バッファ層上に堆積するIII族窒化物半導体層の表面モフォロジーの観点から優劣を判断すれば、従来の高温で得られる単結晶バッファ層上にエピタキシャル層を形成した場合と比較して良好な表面モフォロジーが与えられる。この表面モフォロジー上の差異を与える原因については断定は出来ないが、単結晶粒を構成している単結晶格子の配列の相違にあるものと推定される。例えば、サファイア基板上に基板とは格子不整合の窒化ガリウム(GaN)からなるバッファ層を形成する場合を例にする。比較的低温でのバッファ層の形成では、*pseudophorism*の概念から発達したFrank-van der Merveの理論(橋口 隆吉、近角 聰信著、「薄膜・表面現象」(朝倉書店、昭和47年12月15日4版発行)、13頁)に教示される様に、単結晶格子間の間隔が基板とバッファ層との界面ではサファイアとGaNの中間的な値となり、より上方ではGaNの格子間隔に向けて緩やかに変化してバッファ層の表面側ではGaNの格子間隔に復している可能性がある。一方、比較的高温での成膜では、例え基板との格子不整合性が存在してもガリウム(Ga)原子或いは窒素(N)原子が受容する熱エネルギーが大きいため結晶基板との界面に於いても、成膜の初期段階からGaN本来の格子間隔をもって成膜される可能性がある。この様なGaN本来の格子間隔に近い単結晶バッファ層はその上に例えばGaN層を設ける場合に格子間隔がほぼ一致することから一見、下地層として優位と思量されるが、格子間隔が基板との界面で急激に変化するため内部に多量のミスフィット転位等を含むものとなっている。この多量の結晶欠陥の存在とその伝搬により、高温で成膜した単結晶のバッファ層上に形成される成長層は表面モフォロジーに劣るものになるものと推定される。

【0013】上記の如く、バッファ層を構成する単結晶粒の形成条件によって、表面状態が影響を被る原因につ

いて、単結晶粒の形状や合着形態の微視的観点から検討を加える。図8は本発明に係わる成長温度を620℃として(0001)サファイア面上に成長させた、*a s - g r o w n*状態で既に単結晶となっている単結晶粒の集合体から構成される窒化ガリウムバッファ層(102)上に、温度1100℃でアンドープ窒化ガリウム層(117)を成長させてなるエピタキシャル層の断面TEM像の模式図である。バッファ層(102)を構成する各単結晶粒(113)の多くは水平幅が基板表面の鉛直方向に変化する柱状の形態を探っている。単結晶粒(113)の側面(114)が曲面状に変化しているため、単結晶粒(113)の合着接合面(114)は曲面状となっている場合が多い。各単結晶粒(113)の頂部の天板部(115)の断面稜線は角錐状とはなっておらず、むしろ緩やかに変化する曲面すなわち略平坦若しくは曲面状となっている。この様な構成からなるバッファ層上に設けられた窒化ガリウム成長層の表面には、開口部を略六角形状とし表面より深さ方向に断面積を減ずるピット(細孔)やピットとは逆に略六角形状の薄板が積み重なり表面より突出している突起は殆ど観察されない。一方、窒化ガリウムバッファ層を構成するために成長温度を約800℃以上として形成した、従来の技術に係わる単結晶粒の形状とそれらの合着状況は上記の場合とは顕著に異なるものとなる。図9は成長温度を920℃として成長させた、*a s - g r o w n*状態で既に単結晶となっている窒化ガリウムバッファ層(102)上に、1100℃でアンドープ窒化ガリウム層(117)を成長させてなるエピタキシャル層の断面TEM像の模式図である。同図には、断面TEM像に黒色の線像として現れる転位像も併せて掲示してある。同図においてバッファ層(102)はやはり単結晶粒(113)から構成されていることに変わりはない。しかし、単結晶粒(113)の断面形状は上記の場合と異なり、基板表面からの高さ方向に断面積が殆ど変化せず、また、横幅も或る程度揃った角柱である。しかも、外周側面(114)は基板表面に対してほぼ垂直の鉛直上方に直線的に延在している。このバッファ層から得られるRHEED像はスポットパターンであって単結晶層であることを示した。即ち、従来技術に於いてバッファ層としての作用を果たさない単結晶のバッファ層が形成される900℃を越える成長温度(特開平7-312350号公報参照)で得られるバッファ層は、確かに単結晶層となっているが、その層を構成する単結晶粒の形状は、600℃前後より低温で成長させたバッファ層のそれとは明らかに相違した。また、各単結晶粒(113)の頂部は角錐状となり、頂部上の表面の稜線も直線で構成されるものとなつた。この角錐状の突起の発生に対応するかの様に、バッファ層上の成長層表面には六角形の板状結晶の重層からなる突起が出現していた。更に、注目すべきは、単結晶粒(113)の合着界面近傍から発生した転位(11)

6) がほぼ直線状に発達してバッファ層(102)上の窒化ガリウム成長層(117)の表面に至る迄、貫通していることである。また、転位(116)が成長層(117)の表面に到達した領域にはピット(細孔)が形成されているのが確認された。即ち、従来、単結晶からなるバッファ層は表面状態に関して好ましい結果をもたらさないとされるのは、この様に単結晶層を構成する各単結晶柱が直線状の明瞭な外郭を有する角錐状の柱状結晶である形状上の問題と、これらの単結晶柱の相互に合着して出来る接合面を起源として鉛直上方方向に延びる転位が多量に発生することに因るものである。従って本発明では、例え単結晶粒からバッファ層を構成すると云えども、それを外郭が明瞭な角柱状(オベリスク状)の単結晶粒の集合体から構成するのではなく、単結晶粒が相互に側面を迂曲として合着し、上方へ直線的に伝搬する転位の密度の低下を帰結する構成からなる単結晶粒からバッファ層を構成するものである。

【0014】さらに本発明に係わる単結晶粒の集合体からなるバッファ層は、集合体を構成する各単結晶粒の相互の配向性を規定している点に特徴がある。配向性とは此処では、相互に合体して集合体を形成する各単結晶粒の結晶の方位を云う。例えば、結晶基板表面上方への各単結晶粒の配向性は単結晶粒を構成する単結晶の格子面(結晶層)の配列方向から知ることができる。結晶層の配列方位は、一例を挙げれば透過電子顕微鏡を利用する結晶解析手法の一例である断面TEM(Transmission Electron Microscope)法による格子(面)像の観察から容易に計測することができる。図10は、アンモニア(NH₃)を窒素(N)源とし、トリメチルガリウム((CH₃)₃Ga)をガリウム(Ga)源として成長温度を600℃として成膜された膜厚を約5nmとする窒化ガリウム(GaN)バッファ層の断面TEM像の模式図である。バッファ層は垂直断面を紡錐状とする単結晶粒(113)を主体として構成されるものとなっている。各紡錐状単結晶粒(113)内部の格子像を観察すると結晶面(格子面)が重層される方向(119)、所謂、結晶面の積層方位がサファイア基板(101)の表面に対して必ずしも統一されてないのが判る。即ち、格子面が重層している方向(119)が本発明の云う配向方位を示すものであって、その配向方位の相違は格子面が重層している方向(119)を示す格子面(格子像)の垂線が交差する際の角度((121);以下、交差角度と称す)をもって定量的に示される。この角度が0度であれば単結晶粒間の配向方位は同一であるとする、即ち、一致するものと判断する。本発明の交差角度は、測定される交差角度の平均値で表すものとする。図10に掲示される単結晶粒の形状は、あくまでも一例であって、単結晶粒の形状や密度などは、特に成長温度、原料の供給比並びにキャリア(搬送)ガスの流量によって変化するものである。

【0015】本発明では、上記の交差角度に規定を加えこの交差角度を30度以内とする。交差角度を30度以内の狭い範囲に規定するのは、バッファ層上に成膜するIII族窒化物半導体層の単結晶化を促進するためである。単結晶化の程度は、例えば二結晶X線回折法（所謂、略称XRC法）で測定される回折パターンの半値幅の大小から知れる。図17に低温バッファ層を構成する窒化ガリウム単結晶粒の交差角度と、同低温バッファ層上に1100℃の高温で成長した窒化ガリウム成長層の回折パターンの半値幅との関係を示す。回折パターンの半値幅が大である程、バッファ層上に成膜するIII族窒化物半導体層の単結晶化の程度が低いことを表している。図17に示す如く、低温バッファ層を構成する単結晶粒間に特に大きな交差角度がなく、平均的な交差角度がas-grown状態で30度以内であれば、高温で成膜される成長層についてのXRC法で測定される回折パターンの半値幅は小さく抑制される。すなわちこの場合には一般に、III族窒化物半導体層はその融点近傍の高温で成膜されるため、多少の配向性の相違によって発生する結晶粒界がバッファ層と高温成長層との極く界面近傍の領域に残存する場はあるものの、成長層の層厚の増大と共に配向性の相違は全んど消滅して配向性は略一様となると考慮される。これより、容易に単結晶の高温成長層が得られるのである。一方、30度を境界として、平均的な交差角度がそれ以上となると、X線回折パターンの半値幅は急激に増大する。これは、低温バッファ層を構成する単結晶粒相互の交差角度が大であり、単結晶粒を核として成長する成長層の配向が部分的に相互に顕著に異なるため、例え高温での成膜に於いても粒界の融合による配向性の一化が成長層全般に及ぶに至らないためと解釈される。交差角度が30度以内である領域に交差角度が30度を越える領域が概ね、全領域の約20～約30%以上となると成長層全般を単結晶層とするのは難しい。

【0016】上記のIII族窒化物半導体からなるバッファ層を、結晶基板上に直接堆積する際の成長方法に特に制限はない。常圧或いは減圧方式のMOCVD成長法やVPE成長法が利用できる。また、分子線エピタキシャル(MBE)法や化学ビームエピタキシャル(CBE)法等の成長方法も利用できる。MBE法には使用する原料の形態に依って、ガスソース（略称：GS）MBEや有機金属(MO)MBE等の方式が有るがいずれでも支障はない。これらの成長方法に依りIII族窒化物半導体層を成長させるに当たって、例えガリウム、アルミニウム、インジウム或いは窒素原料についても制限はない。

【0017】本発明では、上記のIII族窒化物半導体からなる単結晶粒を基板表面を被覆するが如く配置した単結晶粒の集合体からバッファ層を構成する。上記した何れの成長方式を利用するにしても、窒化ガリウム(Ga

N)を例にすれば、基板表面を被覆する単結晶粒からバッファ層を構成するには、先ず成長温度を、概ね400℃以上とする必要がある。得られる単結晶粒の形状は成長温度にも依存して変化する。約400℃から約500℃弱の比較的低い温度範囲では、単結晶粒の形状は、原料の供給比（後述する所謂V/III比）に依っても変化するが、概して略球形或いは紡錘状などの外周が丸みを帯びたものである。500℃を越えおおよそ600～750℃の範囲では、単結晶粒は水平断面を六角形等の多角形とし頂部の天板部を略平坦とする角柱状となる。更に、高い成長温度である750℃を越えると角柱状の単結晶粒はその天板部に角錐状の突起を冠したものとなる。この角錐状の突起はバッファ層上に堆積する成長層上に突起を発生する原因となるため、表面の平坦性に優れる成長層を得るには好ましくはない。成長層の表面モフォロジーの良好さから判断すれば、単結晶粒の形状としては略球形、紡錘状若しくは天板部を平坦とする柱状であることが望ましい。特に、頂部の天板部を略平坦とする角柱状の単結晶粒は表面状態に優れる平滑な平坦な成長層を与るために好ましいものである。このことから、窒化ガリウムバッファ層の成長温度としては約600℃～750℃が好ましい。

【0018】上記の様に窒化ガリウムの場合、低温の約400℃～500℃弱の温度範囲に於いても単結晶粒は形成される。比較的低温の範囲に於いて、V/III比を概ね 10^3 以下に設定すれば略球状の、またおおよそ 1.5×10^4 以上とすれば紡錘状の単結晶粒が得られる。しかしながら、この様な比較的低温で得られるバッファ層は被堆積物表面を被覆する単結晶層内に単結晶粒が埋没した様な単結晶層と単結晶粒とが混在したものとなる。一方、約600℃～約750℃の好ましい成長温度の範囲内では、結晶基板等の被堆積物の表面を形状の揃った単結晶粒で均等に被覆できる。即ち、单一の構成からなる単結晶粒の集合体からバッファ層を構成できる。単結晶粒は従来から成膜を促進する成長核として作用することが知られている（「日本結晶成長学会誌」、Vol. 15 (1988)、334頁）。従って、单一の形態からなる単結晶粒からバッファ層を構成することは成長核の均質化がもたらされることを意味し、成長の均質化が達成され得る。成長核の均質化は成長温度をこの範囲とすることでもたらされる一つの利点である。図11は成長温度650℃でC面サファイア基板(101)上に成膜した本発明に係わる窒化ガリウムバッファ層の断面TEM像の模式図である。同図に示される如く、バッファ層(102)は頂部の天板部を略平坦とし、水平断面形状を略六角形とする角柱状の単結晶粒(113)の集合体から構成されている。角柱状単結晶粒(113)の横幅はこの成長温度ではおおよそ、15ナノメータ(nm)±5nmの範囲内にある。この横幅50は成長温度に主に依存して変化し、成長温度を高くする

程、拡大する傾向にある。横幅と共に角柱状単結晶粒の高さも成長温度を高くするに伴い増す傾向にあるが、何れにしても基板（被堆積物）の表面の全面は角柱状単結晶粒で被覆されることに替わりはない。即ち、基板表面は成長核となる単結晶粒の集合体で被覆された状態が創出されている。

【0019】上記の好ましい成長温度範囲は窒化ガリウムについてのものである。バッファ層を例えれば、窒化アルミニウム（AlN）から構成する場合、好ましい成長温度は若干、高温側に移行し約650°C～約800°Cとなる。アルミニウム（Al）とガリウムを構成要素として含むIII族窒化物混晶半導体からなるバッファ層を形成する場合には、好ましい成長温度はアルミニウムの組成比の増大とともに高温側に移行する傾向がある。逆にインジウム（In）を含有する、例えばインジウムが添加（ドーピング）された窒化ガリウムをバッファ層とする場合にあっては、インジウムのドーピング濃度が高くなるに対応して最適な成長温度は低温側にずれる。一例を挙げればインジウムのドーピング濃度が約 10^{20} cm⁻³であれば、好ましい成長温度は概ね、500°C～600°Cである。

【0020】更に単結晶粒の配向性を一様とするには、V/III比を精密に制御して限定された条件に収納せざる必要がある。V/III比とは、成膜環境下（成長系）に供給される第III族元素原料に対する第V族元素の原料の供給比である。窒化ガリウム（GaN）層の成長に於いて、両構成元素の原料として一般的なアンモニア（NH₃）とトリメチルガリウム（TMG：(CH₃)₃Ga）等の有機ガリウム化合物などを例にすれば、V/III比は成長系に供給されるトリメチルガリウムの量に対するアンモニアの量の比率で表される。例えば、C面（(0001)面）サファイアを基板として窒化ガリウムからなるバッファ層を得る場合、V/III比（アンモニア/TMG供給比）を概ね、 1.5×10^4 とすれば各単結晶粒の配向性を画一とする効果がある。V/III比を大とする、即ち、成長系内に於ける窒素原料の濃度を第III族元素の濃度に比し過多とすることによって、配向性の画一化が達成される原因については未だ、充分に解明は成されていない。しかし、窒素原料が過多の条件下では、単結晶粒を成長核とした窒化ガリウムの横（水平）方向への2次元的な成長が優勢となるのは事実であって、この横方向の成長によって結局は等しい配列方位をもった結晶面の占有する領域が拡張されると推量される。即ち、横方向の成長が優勢となることによって、同様の配向性を有する原子配列の様式が2次元的に波及し拡張され、よって同一の配向性をもった格子面が形成され易い成長環境が創出されるためと推定される。

【0021】上記の配向性は基板或いはエピタキシャル成長層等の被堆積物表面に対して鉛直上方方向の配向性についての規定であるが、本発明に係わるバッファ層を

構成する単結晶粒の集合体は、平面に於いても六角柱状の単結晶粒が一様の方向性をもって配列されているのが望ましい。端的に表現すれば、水平断面を六角形状とする六角柱状単結晶粒にあっては、該単結晶粒が六角柱の一側面を互いに平行とする様に配列していれば平面的にも配向が揃つたものとなる。単に一側面を平行として配列しているのみではなく、加えて平行側面間の間隙を消失させる如く側面が相互に密接に合着している状態とすれば、この間隙の存在に起因する高温成長層表面のピット（細孔）の発生が抑制される。上記の好ましい成長条件下では、形成される頂部の天板部を略平坦とする六角柱状の単結晶粒は、六角形状単結晶柱の側面を平行か少なくとも側面相互のなす角度を5度以内とする略平行に配置され、且つ側面間の間隙が殆ど無く単結晶粒が相互に密接に集合してなるバッファ層が得られる。

【0022】

【作用】結晶基板表面上に積層したIII族窒化物半導体からなるバッファ層と、該バッファ層上に積層したIII族窒化物半導体からなるエピタキシャル層とから構成される化合物半導体エピタキシャルウエハに於いて、該バッファ層が単結晶粒の集合体からなり、前記バッファ層を構成する単結晶粒は、as-grown状態で相互に接合する側面を迂曲として合着し、かつ頂部の天板部を略平坦若しくは曲面状としてなること、また特に、上記のバッファ層を構成する単結晶粒が、as-grown状態で相互の積層方位の角度差を30度以内とすることにより、バッファ層上に堆積される成長層の表面状態の向上、結晶品質の劣化の低減がもたらされる。

【0023】

【実施例】

（実施例1）常圧MOCVD成長方法により、窒化ガリウム（GaN）バッファ層を形成する場合を例にして、先ず本発明に係わるバッファ層を説明する。基板には、面方位を(0001)とするC面サファイアを使用した。基板は直径を50mmとする円形であって、厚さは約330μmであった。この基板はCZ法で育成されたインゴットからスライスされ、ラッピング及び鏡面研磨を経た後、水素気流中でアニール（焼き鈍し熱処理）されたものである。同基板の表面を水酸化アンモニウム／過酸化水素水／超純水からなる混合溶液で室温で約2分間、攪拌しながら処理した。処理後、払水して更に基板表面を赤外線ランプで加熱し乾燥させた。

【0024】然る後、該基板をステンレス鋼製の成長炉内に配置されたセラミック加熱体を内蔵する抵抗加熱方式の円形のヒータのほぼ中心部に載置した。載置後、反応炉内を、吸着方式により精製された、露点を約マイナス(-)90°C、ゲージ圧力を約1kg/cm²とするアルゴンガスにより、毎分約5リットルの流量をもって約10分間換気（バージ：purge）した。その後、反応炉へのアルゴンガスの供給を停止し、反応炉内を商

品名フォンブリンオイルを使用する一般の油回転式ベン真空ポンプで排気した。真空度が約 3×10^{-3} Torr迄排気し、その真空度に約10分間保持した。然る後、反応炉内にパラジウム-銀合金薄膜透過方式で精製した後、更に深冷吸着方式で精製された露点をマイナス(-)95°Cとする高純度水素ガスを流通して、反応炉内の圧力を大気圧に復帰させた。大気圧に復帰させた後、なお約10分間、毎分約3リットルの流量をもって反応炉への水素の供給を継続した。

【0025】然る後、反応炉へ供給する水素の流量を毎分3リットルから毎分9リットルに增量するに併せて、上記のセラミック加熱体に通電してヒータ上の基板の温度を室温近傍より先ず、第一段階として450°Cに昇温させ、基板を予備加熱した。450°Cに約20分間保持した後、第二段階として水素気流中で600°Cの成長温度に昇温した。同成長温度に到達する際の温度の過渡(オーバーシュート)が納まってから20分間、基板を同温度に保持しバッファ層の成長に備えた。

【0026】20分間経過後、内容積を約10リットルとするアルミニウム合金製のボンベ内に収納された液化アンモニアを氣化させたアンモニア(NH₃)ガスを電子式質量流量計(マスフローコントローラー:MFC)で毎分1.00リットルの流量に精密に制御して反応炉に供給した。窒素(N)供給原料としてのアンモニアガスの反応炉への供給を開始してから1分間経過後、ガリウム(Ga)供給原料としたトリメチルガリウム((CH₃)₃Ga)を反応炉に供給して、窒化ガリウム(GaN)バッファ層の成長を開始した。トリメチルガリウムの反応炉への供給はステンレス鋼製バブラー(発泡)容器に収納した同物質の前記の高純度水素ガスによるバーリング操作を介して実施した。このバブラー容器は電子制御式の恒温槽によってマイナス(-)10°C±0.5°Cに保持した。同温度に維持された液状トリメチルガリウムへの水素バーリングガスの流量はMFCにより毎分3ミリリットル(ml)に精密に制御した。上記のアンモニア流量並びにトリメチルガリウムのバーリング条件からV/III比を計算すると 2×10^4 となる。この成長温度並びにV/III比下で20分間、原料ガスの供給を継続して膜厚を約68nmとする窒化ガリウムバッファ層を形成した。

【0027】サファイア基板上の上記の条件をもって成長させた窒化ガリウムバッファ層の断面構造を調査するために、同ウエハの細片をアルゴンイオンを利用した一般的なイオンシニニング(i on-thinning)法により薄層化した。薄層後、一般的な透過型電子顕微鏡を用い電子ビーム加速電圧を200キロボルト(KV)として、透過明視野法でバッファ層断面の微細構造を観察した。この電子顕微鏡による観察は、本実施例1に係わるバッファ層が垂直方向に横幅を変化させる単結晶粒から構成されていることを示した。これらの単結晶

粒は間隙を発生させずに密集して相互に堅固に接合していると共に、サファイア基板の表面をほぼ全面に亘り被覆する様に配置されていた。単結晶粒間の高さの差異は単結晶粒の高さ、即ち、バッファ層の層厚(約68nm)に対して大凡、3nm以下であった。また更に、電子顕微鏡による微細構造観察時の倍率を上げ、単結晶粒の格子像を撮像した。その結果、各単結晶粒の内部に観察される格子像は基板表面の鉛直方向にほぼ平行に配列されていた。また、隣接する単結晶粒は各単結晶粒を構成する格子面がほぼ平行となる様に接合しているのが認められた。ウエハの極く周縁部では隣接して接合する単結晶粒間で格子像が完全に平行とはならず、交差角度にして約1度から約2度の角度をもっているのが判別された。しかし、格子面の交差角度を約1度から約2度として接合した単結晶粒の数量は概ね、5%にも満たないものであった。すなわち本実施例1に記載の条件下に依れば、格子面がほぼ平行となる様に接合した単結晶粒の集合体からなる、画一的な配向性を有する本発明に係わる単結晶粒からなるバッファ層がas-grown状態で

10 提供できることが如実に提示された。

【0028】(実施例2) 大気圧より約1000~1500ミリメートル水柱(mm H₂O)と僅かに減圧された成長環境を利用する減圧MOCVD成長方法により、窒化アルミニウム・ガリウム(AlGaN)液晶からなるバッファ層を形成した。基板には、面方位(0001)のC面サファイアを使用した。基板はリボン結晶成長法で育成された長さ約25mm、幅約10mmの長方形のもので、厚さは約350μmであった。この基板はリボン状引き上げ結晶から切断され、ラッピング、端面加工及び鏡面研磨を経た後、1000°Cを越える温度で水素気流中でアニール(焼き鈍し熱処理)されたものである。同基板の表面を約100°Cでリン酸系溶液で約2分間、攪拌しながら処理した。基板表面処理後、比抵抗を約18メガオーム(MΩ)とする超純水で充分に水洗した。払水した後、基板表面に赤外線を照射して加熱して乾燥させた。

【0029】然る後、上記の手順に従い表面処理されたサファイア基板を半導体工業用の高純度石英製の角型成長炉内に水平に配置された基板載置台(セセプター)の40 ほぼ中心部に載置した。載置後、反応炉内を吸着方式により精製された露点をマイナス(-)85°Cとする窒素(N₂)ガスにより換気(ページ:purge)した。すなわち、内面の接ガス部に鏡面研磨を施した清浄な減圧弁を介してゲージ圧力が約0.7kPa/cm²に調整された窒素ガスを毎分約3リットルの流量をもって約5分間ページした。その後、反応炉への窒素ページガスの供給を停止し、反応炉内を一般のベン式ロータリ真空ポンプで排気した。真空度が約 5×10^{-3} トール(Torr)に到達する迄排気し、その真空度に約15分間保持した。然る後、反応炉を真空に排気するための

50

真空排気系への導通を遮断し、反応炉内に上記の窒素ガスを流入させ、反応炉を大気圧に復帰させた。暫時、窒素ガスを反応炉内に流通させた後、反応炉内に流通するガスを窒素からパラジウム-銀合金薄膜透過方式で精製した後、更に深冷吸着方式で精製された露点を約マイナス(-)98℃とする高純度水素ガスに切り換えた。ガスを切り換えた後、更に約20分間、毎分約3リットルの流量をもって反応炉への水素の供給を継続した。

【0030】然る後、反応炉へ供給する水素の流量を毎分3リットルから毎分9リットルに増量するに併せて、反応炉内の圧力を大気圧より約1000ミリメートル水柱(mm H₂O)程、低い圧力とした。反応炉の減圧度の調整は反応炉からプロワーによる反応炉内のガスを吸引する機構を備えたアンモニア除害装置に通ずる配管の中途に設けた開度調節弁(バタフライ弁)の開閉度を調節することにより行った。この圧力調整は圧電(ピエゾ)方式の精密圧力計から出力される感知圧力に応じた電気信号を開度調節弁の開度を調節する弁体回転機構部に入力することをもって自動的に制御した。次に、石英反応管の周囲に配置した無酸素鋼から構成した水冷式高周波誘導コイルに高周波(最大周波数=13.56メガヘルツ(MHz))電力を印加した。これより、載置台上の基板の温度を室温近傍より先ず、第一段階として450℃に昇温させ、基板を予備加熱した。450℃に約20分間保持した後、第二段階として水素気流中で680℃の成長温度に昇温した。450℃の基板予備加熱温度から680℃に到達するには約5分を要した。同成長温度に20分間、基板を保持しバッファ層の成長に備えた。

【0031】20分間経過後、内容積を約10リットルとするアルミニウム合金製のポンベ内に収納された液化アンモニアを氣化させたアンモニア(NH₃)ガスを電子式質量流量計(マスフローコントローラー:MFC)で毎分3.00リットルの流量に精密に制御して反応炉に供給した。窒素(N)供給原料としてのアンモニアガスの反応炉への供給を開始してから1分間経過後、ガリウム(Ga)供給原料としたトリメチルガリウム((CH₃)₃Ga)及びアルミニウム(A1)供給原料としたトリメチルアルミニウム((CH₃)₃A1)を反応炉に供給して、窒化アルミニウム・ガリウム(A1GaN)混晶からなるバッファ層の成長を開始した。トリメチルガリウムの反応炉への供給はステンレス鋼製バブラー(発泡)容器に収納した同物質の前記の高純度水素ガスによるバーリング操作を介して実施した。このバブラー容器は電子制御式の恒温槽によって0℃±0.2℃に保持した。同温度に維持された液状トリメチルガリウムへの水素バーリングガスの流量はMFCにより毎分8ミリリットル(mL)に精密に制御した。トリメチルガリウムと同様にトリメチルアルミニウムもステンレス鋼製バブラー容器に収納しておき、その容器は電子制御式恒

温槽により17℃の恒温に保持した。トリメチルアルミニウムも高純度水素ガスによるバーリング操作を介して成長系に添加した。水素バーリングガスの流量は毎分3.6ミリリットルとした。このガリウム並びにアルミニウム原料の供給比を一定に保持しながら、20分間に亘り原料ガス等の成長系への供給を継続して、アルミニウム組成比を6%とし、層厚を72ナノメータ(nm)とするAl_{0.06}Ga_{0.94}N混晶からなるバッファ層を得た。

【0032】同ウエハの細片をアルゴンイオンを利用して一般的なイオンシニイング(i on-thinning)法により薄層化した後、一般的な透過型電子顕微鏡により電子ビーム加速電圧を200キロボルト(KV)として、透過明視野法でバッファ層断面の微細構造を観察した。図12に断面の透過電子顕微鏡像を模式的に示す。このバッファ層(102)は断面の横幅(122)が基板表面からの上方の方向に変化する単結晶粒(113)から構成されていた。単結晶粒(113)の頂部の天板部(115)は角錐状とはなっておらず、むしろなだらかな曲面であって、このため、単結晶粒が密接に集合してなるバッファ層の表面には角錐状の突起がなく、滑らかな曲面状となっていた。また、各単結晶粒の側面の外郭(稜線)は明瞭な直線ではなく曲面となっているため、単結晶粒の接合側面の輪郭は曲面状となった。更に、単結晶粒(113)を構成する格子面の配向性を示す格子面像(120)から各単結晶粒(113)の結晶格子面は基板との界面(103)に亘りほぼ平行に配列されていた。隣接する単結晶粒(113)の相互間に於いても格子面像(120)はほぼ平行に配列しているのが認められた。単結晶粒相互間に於いて交差角度が約1度を越えるのは希有であった。すなわち、本実施例2に記載の条件下に依れば、格子面がほぼ平行となる様に接合した単結晶粒の集合体からなる、画一的な配向性を有する本発明に係わる窒化アルミニウム・ガリウム混晶からなる単結晶粒からなるバッファ層がas-grown状態で提供できた。

【0033】(実施例3)常圧MOCVD成長方法によりインジウム(In)をドーピングした窒化ガリウム(GaN)単結晶粒から構成されるバッファ層を形成した。基板として実施例1記載と同一の形状、面方位、厚さ並びに熱処理を施したサファイアを使用した。同じく実施例1に記載と同一の手順をもってインジウムドープ窒化ガリウム単結晶粒からなるバッファ層を形成する準備を施した。

【0034】その後、実施例1記載の窒化ガリウムバッファ層の成長手順に準じて、窒化ガリウムバッファ層を形成した。その際、実施例1記載の条件に変更を加えた事項は(1)成長温度及び(2)インジウムのドーピングの追加操作の2点である。成長温度はインジウムを含有するバッファ層を形成することを勘案して、実施例1

に比し50℃低い550℃とした。また、インジウムのドーピングは、トリメチルガリウムを搬送する水素バブリングガスを成長系に供給すると同時にインジウムのドーピング原料ガスを成長系内に添加することをもって実施した。インジウムのドーピング源としては結合価を一価とするシクロペンタジエニルインジウム ($C_5 H_5 In$) を使用した。このインジウムドーピング源もガリウム及びアルミニウム原料供給源と同じくステンレス鋼製の小型蒸発容器内に収納し、同蒸発用容器は電子式恒温槽により 60 ± 1 ℃に保持した。この蒸発用容器内には、昇華したインジウム源を搬送するための高純度水素ガスを毎分120ミリリットルの流量で流通させた。この流通量が変動すれば成長系内に搬送されるインジウムの量に変動を来すため、MFCによりその流通量を精密に制御した。アンモニアの流量は実施例1と同じく毎分3.00リットルにMFCにより精密に制御した。よって、V/III比は約 1.9×10^4 であった。これらの流量条件を20分間維持して、約60nmの厚さのバッファ層を得た。

【0035】成長系へのガリウム供給原料とインジウムドーピング原料の供給を停止してインジウムがドープされた窒化ガリウムバッファ層の成長を終了させた後、更に約1分経過後、サファイア基板を冷却するために抵抗加熱体への電力の供給を停止した。降温を開始して、ヒータの中央部で基板が載置される直下に配置されたクロメル・アルメル合金系熱電対(通称JIS-K熱電対)の温度指示値が約500℃となった時点でアンモニアガスの成長系への供給を停止した。サファイア基板の温度が室温近傍となった時点で、反応炉内への供給するガス種を水素よりアルゴンガスに代替した。然る後、反応炉内を排気操作及び大気圧へ復帰させるためのアルゴンガスによるバージ操作を交互に数回、反復して、最終的にはアルゴンガスが流通する状態とした。この状態で基板載置台を水冷方式の防塵型角型ゲート弁を通過させて反応炉に付帯するインターロック室に搬送した。インターロック室と反応炉とを隔離する角型ゲート弁を開いた後、インターロック室内の真空排気並びにアルゴンガスバージを数回繰り返し、最終的にアルゴンガスが室内に充满している状態とした。この状態でインターロック室内の基板載置台上からサファイア基板とインジウムドープ窒化ガリウムバッファ層とからなるエピタキシャルウェハを室外へと取り出した。

【0036】上記の成長により形成されたインジウムドープ窒化ガリウムバッファ層内のインジウムの原子濃度はSIMS(2次イオン質量分析法)により約 $6 \times 10^{18} cm^{-3}$ と定量された。室温(291K(ケルビン)近傍)、液体窒素温度(77K)及びより低温の10Kで測定したフォトルミネッセンス(PL)スペクトル上には、窒化ガリウム・インジウム混晶のバンド端発光を示す発光ピークの出現は認められなかった。前記したと同

様の透過型電子顕微鏡法による観察により、インジウムがドーピングされた窒化ガリウムバッファ層は単結晶粒が相互に間隙なく密集してなる集合体であることが示された。この集合体を構成する各単結晶粒間の格子配列もほぼ平行に描っていた。すなわち、実施例1及び2に記載の窒化ガリウム及び窒化アルミニウム・ガリウム混晶からなるバッファ層の場合と格子配列の平行性については格別な差異は認められなかった。単結晶粒の頂部の天板部から構成されるバッファ層の表面は窒化アルミニウム・ガリウムバッファ層の場合と同様になだらかな曲面状であった。しかしながら、倍率 20×10^4 倍のより高倍率下で基板/バッファ層間の界面近傍領域の断面明視野像を観察した結果では、界面近傍の領域で横幅を大とし、基板表面から鉛直上方に向けて幅を縮小する傾向にある単結晶粒の存在が認められた。界面近傍に存在する単結晶粒の様子は実施例1記載のアンドープ窒化ガリウムバッファ層とは多少、異なるものとなった。

【0037】(比較例1) 本比較例1では、単結晶からなるバッファ層が成長層の表面状態の向上にもたらす効用を、単結晶とはなっていないバッファ層の場合と対比させて述べる。基板温度を380℃とし、それ以外は上記の実施例1と全く同一の成長条件並びに成長操作により窒化ガリウムからなるバッファ層を形成した。成長温度が低下したため、成長時間は実施例1と同一としても得られる層厚は2.5nmに減少した。RHEED法並びに断面TEM法によりこのバッファ層の結晶性を評価した。断面TEM法に依るバッファ層を構成する微細構造の透過電子線回折像の観察から、本比較例1に係わるバッファ層の構成要素は3種に大別された。一つは点状の回折パターンを与えるものであり、他の一種は回折スポットと回折環とが共存するパターンを与えるものであり、残りは回折環のみからなるパターンを与える構成要素である。即ち、回折パターンから、一つの構成要素は単結晶粒であり、他は多結晶体であり、三番目は非晶質体であると常識的に解析される。一方、バッファ層の表面から得られるRHEEDパターンに出現するのは、全んど回折環のみであった。従って、このバッファ層は構成要素として単結晶粒或いは多結晶体を含んではいるものの、全体として見れば非晶質体を主体として構成されているものであった。各単結晶粒或いは多結晶体は云わば非晶質体の中に散在しており、相互に密接に合着して密集している状態には程遠いものであった。また、単結晶粒相互の格子配列を透過型電子顕微鏡の高分解能モード下で観察したところ、不統一であった。例えば、或る単結晶粒を構成する格子は基板表面にほぼ平行に配列しており、他の単結晶粒では、基板表面(水平面)に対し、格子面は反時計方向に約30度の角度を保持しながら互いに平行に配列していた。これより、このバッファ層は主たる構成要素並びに結晶形態から判断しても従来のバッファ層と同様であると見なされた(特開平2-2

29476号、特開平4-297023号、特開平6-151962号及び特開平7-3121350号公報参照)。更に、非晶質体を主たる構成要素としながらも、(0001)-サファイア基板の一部領域では表面が非晶質体にも被覆されずに露呈しており、基板表面のほぼ全域が一律に単結晶粒で緻密に被覆されてはいなかつた。

【0038】付記するに本比較例1より更に低温の200℃から300℃強の間の温度では、本発明者が試行した限りでは多結晶からなるバッファ層すら形成されず、単に液状の物質が付着するに過ぎなかった。この物質はガリウムの液滴であるのか或いは金属ガリウムとアンモニアとの反応により約100℃以上の温度で生成するとされるメタルガリウムアミド(Ga(NH₂)₃)

(I. A. SHEKA, I. S. CHAUS and T. T. MITYUREVA, "THE CHEMISTRY OF GALLIUM", Chapter 6, 133頁(ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, 1966))の様な、或いはまたトリメチルガリウムとアンモニアとの反応によって生成する炭素(C)と水素(H)とガリウム(Ga)と窒素(N)とを含む[C-H-Ga-N]ポリマー(J. Electrochem. Soc., Vol. 118, No. 11 (1971)、1864.)の様な化合物類であるのかは断定するに至らなかった。この様な低温で生成する物質が何れであれ、300℃以下の低温では多結晶のIII族窒化物半導体層さえ形成するのが困難であった。

【0039】380℃で成長させた上記のバッファ層上に、1100℃でアンドープ窒化ガリウム成長層を以下に述べる実施例4と全く同一の成長条件並びに操作をもって形成した。しかし、成長層の表面は実施例4により得られたように平滑とはならず、多数の間隙や突起が出現した。図13はピットや突起の発生と、高温の成膜環境下に曝した際の従来の非晶質バッファ層の変質との因果関係を如実に示す断面TEM像である。バッファ層の主たる構成要素である非晶質体のほとんどは窒化ガリウム成長層の成長のための高温への昇温時に消失したが、極く一部は(0001)-サファイア基板表面上にas-grown時の結晶形態を変えることなく残存した。残存する非晶質体(104)が基板温度の上昇により単結晶化している傾向は明瞭には認められなかった。微小な単結晶或いは幾つかの単結晶粒が集合した多結晶の粒体(123)はそのまま乱雑に残存した。バッファ層(102)の構成要素は僅かに残存した非晶質体(104)と多結晶の粒体(123)であった。as-grown状態では非晶質体が存在したものの、成長温度への昇温時に非晶質体が消失したために基板の表面が露呈した領域(108)では、C面サファイア基板に垂直なc結晶軸方向への成長が優勢となり、高温(1100℃)

で成長させた窒化ガリウム成長層(117)内に角錐状の単結晶柱(118)が乱立していた。単結晶柱(118)は相互に密接に合着せず、孤立して乱立しており、単結晶柱(118)の側壁(129)間には空隙(ピット)(107)が存在していた。この空隙(107)が存在する位置に対応して成長層(117)にピット(107)が発生していた。また、単結晶柱(118)の天板部(130)を構成する角錐の頂部(131)が突出して露呈して、成長層(117)には、突起(125)が発生することとなった。この様に、間隙或いは突起の発生を誘引する要素から構成されるバッファ層を下地層とした場合、表面状態に優れる高温成長層を得るには至らなかった。要約するに、従来の構成からなるバッファ層を下地層とする限り、上記の実施例1の場合に比較して表面状態に優れる成長層を具備したエピタキシャル層の形成は困難であった。

【0040】(実施例4) 本実施例4では、本発明に係わるバッファ層を備えたIII族窒化物半導体のエピタキシャルウェハから青色発光ダイオード(LED)を形成

20 した。先ず、LED用途のエピタキシャルウェハの形成について記述する。基板としては、スライス及び研磨工程で発生する破碎層に多く含まれる酸素等の不純物を除去するための水素気流中でのアニール処理が施された表裏両面を鏡面研磨したサファイア結晶を用いた。基板厚は表裏両面に鏡面研磨を施した時点で約85μmであった。両面が研磨された基板を使用する主たる理由は、表面の面粗度精度の向上によってヒータ等の加熱体表面との接触が均一化が果たされるからである。基板表面は面方位を(0001)とするC面である。同基板はフッ化アンモニウム水溶液に室温で約1分間、浸せきした後、イオン交換樹脂透過法を利用して純化された超純水で水洗した。水洗後、通常のスピナーで遠心力をを利用して脱水した後、更に表面に赤外線を照射して乾燥させた。

【0041】乾燥を終えたサファイア基板を半導体工業用の純度グレードの石英材料を加工し作製したガスノズルを備えた材料品番304のスレンレス鋼反応容器内に収納された基板載置台(セプター)上の中央部に載置した。然る後、液化アルゴンから気化した後に分子篩(モルキュラーシーブ)吸着方式により精製されたアルゴンガスを毎分5リットルの流量をもってガスノズル内を通過させて反応炉内に供給した。これにより、基板表面に優先的にアルゴンガスを供給すると共に反応炉内をバージした。約20分間、アルゴンガスの反応炉への供給を継続した。サファイア基板を載置したセプターは、外気(大気)の反応炉内への混入を防止するための排気/バージ機能を備えたインターロック方式の予備室(チャンバー)で、予め真空排気/バージを反復して実施した後に反応炉内へ導入した。このため、反応炉内への混入する外気の量は極めて微量であるとの判断から、

40 50 20分間のアルゴンガスによる反応炉内のバージ操作終

了後は、アルゴンガスを水素ガスに交換して直ちにサファイア基板の温度を上昇させた。

【0042】ガスノズルを介して反応炉内に流通する水素ガスの流量をメタルシール方式のMFCにより毎分10.0リットルに精密に制御しながら、サファイア基板を高純度のグラファイトからなるサセプターを介して、円形の抵抗加熱型ヒータにより主に伝熱により加熱した。サファイア基板を一挙に成長温度の650℃に昇温することはせず、先ず、450℃に予備加熱した。450℃で15分間維持した後、650℃に昇温した。650℃に到達した直後の温度過渡が收拾してから約18分後、水素ガスを反応炉に導入するための外径1/4インチの材料品番316Lステンレス鋼チューブ配管内にアンモニアガスを導入した。このアンモニアの水素ガスの添加を開始してから正確に2分後、今度はガリウム供給原料としたトリメチルガリウムをアンモニアと同じく水素ガスに添加した。アンモニア及びトリメチルガリウムの使用形態並びに供給形態は実施例1に記載の通りである。アンモニアの流量は最大流量を10リットル/分とし、制御可能な最小流量を最大流量の2%とするMFCにより毎分2.80リットルに精密に制御した。一方のトリメチルガリウムは最大流量を10ミリリットル/分とし、同様の制御性能を有するMFCにより流量を毎分3.00ミリリットルに制御された水素ガスでバブリングすることもって供給した。V/III比は 1.2×10^4 となった。この原料ガス並びにキャリアガスとしての水素ガスの流量を20分間継続して維持し、層厚を64nmとするアンドープの窒化ガリウムバッファ層を得た。

【0043】同一条件下で得たアンドープ窒化ガリウムバッファ層の断面TEM法による観察からは、このバッファ層が横幅を概ね50nmとし、天板部を角錐ではなく平面或いは曲面状に緩やかに変化する平滑面とする単結晶粒の集合体から構成されているのが示された。これらの単結晶粒は相互に隙間なく緻密に密集しており、単結晶粒相互の合着面（接合界面）は(0001)－サファイア基板表面に対して鉛直上方に直線的に延在するのではなく、曲線状であった。また、高分解能モード下で径が絞り込まれた電子ビームをバッファ層を構成している各単結晶粒に照射して撮像された各単結晶粒の透過回折像はいずれもスポット（点）パターンであり、これより各単結晶粒が窒化ガリウム単結晶であるのが明確となった。また、直径2インチのサファイア基板の中央部に相当するバッファ層中央部の表面のRHEED像は円形のスポットパターンから構成されていた。基板の周縁領域に当たるバッファ層の周縁部からのRHEED像では、特に低ミラー指数面の回折スポットに円形からずれて多少橢円形となったスポットが認められたが、バッファ層全体としては単結晶であることが実証された。即ち、本実施例の窒化ガリウムバッファ層はas-gro

wn状態で既に、窒化ガリウムの単結晶粒が相互に密に集合してなる単結晶層となっていた。更に、高倍率での格子像観察により、各単結晶粒は格子面を互いにほぼ平行にして合着していることが判明した。格子面間の交差角度（本文参照）は最大でも0.5度（°）に満たないものであった。

【0044】窒化ガリウム単結晶粒から構成するバッファ層の成長は水素キャリアガスへのトリメチルガリウムを含む水素バブリングガスの供給を停止することをもって終了させた。ガリウム原料供給源の成長系内への添加を一旦停止した後、水素キャリアガスの流量を毎分10.0リットルから半分の毎分5.00リットルに減少させた。これに併せて、アルゴンガスを成長系内に毎分5.00リットルの流量をもって添加し、キャリアガスの総量を毎分10.0リットルに保持した。併せて、トリメチルガリウムを収納するステンレス鋼製バブラー容器の温度を電子式恒温槽により0℃から13℃へ変更した。

【0045】双方のキャリアガスの流量変更操作に伴う流量変動が收拾するまで暫時待機した後、ヒータに印加する電力を増加させて基板の温度を1100℃に昇温した。基板温度の指標となるサセプターと接触するヒータ表面の直下に配置した白金-白金・ロジウム熱電対（JIS規格R熱電対）の熱起電力値を基にした温度指示値が1100℃を示すに至った時点で、アンモニアガスの流量を毎分2.80リットルから毎分4.00リットルに增量した。基板温度の指示値並びに流量の增量に伴うアンモニア流量が安定してから正確に5分後にトリメチルガリウムをバブリングした水素ガスを再び成長系内に添加し始めた。これにより、アンドープ窒化ガリウム成長層の形成を開始した。アンドープ窒化ガリウム成長層は、1000℃を越える高温で成長させる層であることから、上記の比較的低温で成長させるバッファ層に対比させて高温バッファ層、或いは発光機構に及ぼす作用からクラッド層とも称される。アンドープ窒化ガリウム成長層の形成にあたっては、トリメチルガリウムを供給する配管系統（ライン）を変更した。このトリメチルガリウム供給ラインは最大流量を毎分30ミリリットルとするMFCを備えたものである。上記のバッファ層の形成に利用したトリメチルガリウム供給ラインとは、備えられたMFCの制御可能な最大流量が相違する。この供給ラインのMFCをもってバブリング用水素ガスの流量を毎分20ミリリットルに制御し、トリメチルガリウムを随伴する水素バブリングガスを水素・アルゴンキャリアガスに混合させ成長系に添加した。上記のアンモニア流量、トリメチルガリウムのバブリング流量及びキャリアガスの流量を維持して、90分間に亘り原料ガスの供給を継続して層厚を約3.5μmとするアンドープ窒化ガリウム成長層を形成した。この様な条件下で形成されるアンドープ窒化ガリウム成長層は、上記の単結晶粒から

なるバッファ層を下地として形成されているため、R H E E D パターン上にディフーズでハローな楕円状の回折スポットを生じない配向性の描った単結晶層であった。また、同層はn形の伝導形を呈し、ステップ（段階）エッチング法を併用したH a l l 効果測定に依れば、キャリア濃度はバッファ層との界面側から成長層の表面の方に向に漸次、減少していた。アンドープ窒化ガリウム成長層表面でのキャリア濃度は約 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と測定された。成長層表面は平面形状を略六角形とする突起やピット（細孔）が殆ど認められない表面状態に優れるものとなった。

【0046】トリメチルガリウムを随伴する水素バーリングガスの成長系への添加を停止することをもってアンドープ窒化ガリウム成長層の形成を終了させた後、アンモニア及びキャリアガスの構成並びに流量をそのまま維持して基板の温度を760℃に低下させた。760℃に到達してから10分後、成長系内へトリメチルガリウムを随伴する水素ガスの添加を開始した。トリメチルガリウムの成長系への添加には、前記の窒化ガリウムバッファ層の成長時に使用したトリメチルガリウム用配管系を使用した。トリメチルガリウムを収納するステンレス鋼製容器は電子式恒温槽により0℃に保持し、バーリング用水素の流量は毎分2.00ミリリットルとした。トリメチルガリウムの成長系への添加と共に、昇華したシクロペンタジエニルインジウム（cyclopenta dienyl indium）を含む水素ガスの成長系へ添加した。結合価を1価とするシクロペンタジエニルインジウム（C₅H₅In）を内壁面にも付着させたステンレス鋼製シリンドー容器は電子式恒温槽により65℃に保持した。このシリンドー内に導入する昇華したインジウム源を随伴する水素ガスの流量はMFCにより毎分120ミリリットルとした。各々のIII族原料の保持温度に於ける蒸気圧或いは昇華圧値を基にして計算すると、成長系内へ供給される原料ガスの濃度比、所謂この分野の当事者が呼称する気相組成比は約0.20であった。III族原料の成長系への添加に時期を併せて、体積濃度にして約100ppm（体積百万分率）のジエチル亜鉛（(C₂H₅)₂Zn）を含む高純度水素ガスを同希釈ガスを収納するマンガン鋼製高圧ボンベより毎分30ミリリットルの流量をもって供給した。アンモニアの流量を毎分4.00リットルとし、各々、毎分5.00リットルの流量の水素とアルゴンとから構成される成長雰囲気内で、上記流量条件でIII族原料を随伴する水素ガスの成長系への添加を15分間継続した。ジエチル亜鉛（(C₂H₅)₂Zn）を含む水素ガスの流量は15分間に亘り一定となる様にMFCで精密に制御、調整した。これにより、層厚を約50nmとする、インジウムの原子濃度を約6.4%とし且つ亜鉛（Zn）がドーピングされたインジウム含有窒化ガリウム層を得た。

【0047】この様な条件下で得られるインジウム含有

窒化ガリウム層は、アクセプターとして作用すると云われる第II族の亜鉛をドーピングしてあってもn形を呈した。S I M S 分析に依れば、亜鉛はインジウム含有窒化ガリウム層内にほぼ一様に分布しているのが認められた。このインジウム含有窒化ガリウム層は発光機能を發揮する活性層、即ち発光層として活用するため光学的な評価を実施した。上記の層厚のインジウム含有窒化ガリウム層に波長325nmのヘリウムーカドミウム（He-Cd）レーザ光を照射した際には、室温に於いてピーク波長を約445nmとする青色のフォトルミネッセンス（PL）発光が出現した。一方、インジウムの添加による混晶化により窒化ガリウム・インジウム混晶が形成されていれば出現するはずの同混晶のバンド端発光の出現は認められなかった。上記と同一の流量条件で、III族元素の成長系への供給時間を延長して得た層厚をより大とするインジウム含有窒化ガリウム層では、上記の青色の発光スペクトルの波長は層厚が小さい（薄い）場合に比較し、より短波長側に移行した。層厚が約200nm程度と厚くなると、得られるPLスペクトルには波長を約360nm近傍とする窒化ガリウムのバンド端発光と共に、中心波長を約420~430nmとする青色発光スペクトルが出現した。窒化ガリウム・インジウム混晶が形成されていれば出現するはずの同混晶のバンド端発光は確認出来なかった。バンド端発光の確認の有無に拘らず、同一成長条件下に於いても得られるPL発光波長はインジウム含有窒化ガリウム層の層厚に強く依存する。層厚を逆に薄くするとPLスペクトルに出現する主ピークは更に長波長側へと移行するものと推定されたが、薄層化によってより顕著となるのは表面のモフォロジー上の差異である。層厚を小さくするに伴い、層表面には半球状の突起（ヒロック）が発生し易くなる。この球状の突起が上記の窒化ガリウム成長層とインジウム添加窒化ガリウム層との界面で発生するIII族元素の液滴（droplet）に起因して発生するのか、他の原因に因るのかは不明である。原因は何れにあるにせよ、表面に半球状のヒロックが少なく且つ視感度に優れる450nm近傍の青色発光を呈する発光層の形成を意図した本実施例に於いては、取敢ず同層の層厚を上記の如く50nmとした。

【0048】インジウム添加窒化ガリウム層の成長は、成長系内へのシクロペンタジエニルインジウムの添加を停止することをもって終了した。このインジウムドーピング源の供給を停止した後、尚も基板温度を760℃に保持し、また、アンモニアガスの流量を不变として、正確に1分間、ガリウム供給原料の成長系への添加を継続した。その後、ガリウム原料供給源の成長系への添加をも停止した状態でアンモニア流量に変更を加えずに基板温度を再び1100℃に上昇させた。760℃から1100℃へは、基板加熱用のヒータを構成する抵抗を6オーム（Ω）前後とするセラミック製ヒータエレメントに

印加する電圧を瞬時に増加させて10分以内に昇温させた。1100℃に到達した直後に窒化ガリウム成長層の形成に利用したトリメチルガリウムの供給配管系により、トリメチルガリウムを随伴する水素ガスを成長系に添加した。同時にトリメチルアルミニウムを随伴する水素ガスを成長系に添加して窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の成長を開始した。同混晶層の成長の初期にあつては、トリメチルガリウムとトリメチルアルミニウムの成長系への供給比率をアルミニウム組成比を0.20とする窒化アルミニウム・ガリウム混晶(A_{10.20}Ga_{0.80}N)が形成できる様に調整した。この調整はトリメチルアルミニウムを収納するステンレス鋼製バブラー容器の電子式恒温層による温度調整と同バブラー容器内に流通するバーリング用水素の流量をMFCで精密に制御することをもって実施した。層厚が80nmとなる迄、アルミニウムの組成比を0.20とする窒化アルミニウム・ガリウム混晶層を与えるガリウム及びアルミニウム原料を随伴するバーリング用水素ガスの流量条件を維持した。その後、成長系へ添加するガリウム原料を随伴する水素ガスの流量を一定に維持する一方で、成長系内への添加するアルミニウム原料を随伴するバーリング用水素ガスの流量をMFCで漸次、減少させ最終的には成長系への添加を停止した。アルミニウム原料供給用の水素バーリングガスの流量を減少し始めてから成長系への添加を中止するに至る迄に正確に3分を消費した。この3分間に形成された云わばアルミニウム組成が漸次、減少し、最終的に表面を窒化ガリウムとするアルミニウム組成についての遷移領域層の層厚は50nmであった。即ち、アルミニウム組成の遷移領域層を含めての窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の合計の層厚は130nmであった。

【0049】上記の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の形成をガリウム及びアルミニウム原料の成長系への添加の停止をもって終了させて1分経過後、ヒータに供給する電力を遮断して基板の冷却を開始した。冷却時にはステンレス鋼製反応炉の周囲を構成する2重管の中空部に流入させる冷却水の水量を故意に増加させ、且つ反応管の外壁を小型の送風機で送風して強制的に冷却した。基板の温度が600℃に強制的に冷却された時点で、成長系へのアンモニアガスの添加を停止して、反応炉には成長雰囲気を構成した水素とアルゴンのみが供給される状態とした。更に、強制冷却が進行して基板温度が室温近傍となった時点で反応炉内への水素ガスの供給を停止し、反応炉内へはアルゴンのみが供給される状態とした。然る後、反応炉内の真空排気並びにアルゴンガスによるバージ操作を交互に各々、2回反復した。最後は反応炉内を真空状態とし、前記の予備室でのアルゴンガスによる大気圧への復帰操作を経た後、基板を反応炉外へ取り出した。

【0050】このエピタキシャル層の最表面には突起或

いはピット等の特異なモフォロジーは認められず、表面は平滑性に優れたものとなった。これは、発光層の表面に多少とも半球状の突起が存在したものの、同層上への積層に伴い徐々に平坦化が進行したものと推量された。また、最表層の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層のRHEED(反射電子線回折)パターンから、同層は単結晶であることは勿論、積層欠陥の密度が小さい結晶性に優れる単結晶層であると解析された。図14は、上記の工程により形成されたエピタキシャル層の断面TEM

- 10 (透過電子顕微鏡)明視野像の模式図である。同図に示す様に、窒化ガリウムバッファ層(102)に相当する部分は暗像となって撮像されていた。これは、サファイア基板(101)との格子不整合性に主に起因して発生すると推定される転位や積層欠陥を主とする結晶欠陥(126)のほとんどが窒化ガリウムバッファ層(102)内に吸収されていることを示すものである。また、バッファ層に吸収されずに上部の窒化ガリウム成長層(117)に伝搬する転位も認められるものの、その大多数の転位は窒化ガリウム成長層(117)の中途でループ(100p)を形成して水平方向に走行し逃避するものとなった。更に、積層欠陥に主に起因すると推定される線像も窒化ガリウム成長層(117)内の中途でその殆どが消滅していた。このため、上記の工程により形成されたエピタキシャル層は窒化ガリウム成長層上に堆積したインジウム添加窒化ガリウム発光層並びに窒化アルミニウム・ガリウム混晶層に迄貫通する転位が低減された結晶性に優れたものとなった。エピタキシャル層の最表層表面に到達する貫通転位は表面にピットを発生させる原因となる。従って、上記の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の様にピットの少ない表面状態に優れる成長層が得られるのは、高温環境下に於いても非晶質体の如く容易に消失せず、基板表面を万遍なく被覆でき、尚且、画一的な配向性の格子配列によってもたらされる強力な結合力をもって相互に合着してなる単結晶粒から構成されるバッファ層が、転位を吸収し貫通転位を低減する働きを備えているためであると解釈された。
- 20 【0051】次にサファイア基板上に堆積された成長層の表面に向けてマグネシウム(Mg)イオンを多段に注入した。より詳細に記述すれば、このマグネシウムの多段イオン注入は最大加速電圧を200キロボルトとするイオン注入装置を用いて、高純度マグネシウムをマグネシウムイオン源とする固体ソース(source)法で実施した。イオン注入時に基板を適度に加熱しても差し支えはないが、ここでは敢えて基板を加熱せず注入を実施した。窒化アルミニウム・ガリウム混晶層表面よりも深部にマグネシウムイオンを注入するための第1段目は加速電圧を160キロボルト(KV)とし、ドーズ(dose)量を $4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ として実施した。続けてより表面側に第2段目のマグネシウムが注入された領域を形成した。第2段目の注入は加速電圧を1
- 30
- 40
- 50

30キロボルトとしドーズ量を $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ として行った。窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の表面近傍のアルミニウム組成比が同表面側に向けて漸次、低下する領域には加速電圧100キロボルト及びドーズ量 $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件下で第3段目のイオン注入を施した。加速電圧を変化させて注入するのはマグネシウム原子濃度が最大となる表面からの深さ、即ち投影飛程 (projection range) を制御するためである。ドーズ量に変更を加えるのは各投影飛程に於ける最大到達濃度 (ピーク濃度) を調節して、深さ方向にほぼ平坦なマグネシウム原子の濃度分布を得るためにある。

【0052】イオン注入後、イオン注入処理した窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の表面に窒化チタン (TiN) 薄膜を形成した。窒化チタン薄膜は通常のCVD法、MOCVD法、高周波或いは電子サイクロotron励起プラズマCVD法や高周波 (マイクロ波) スパッタリング法などにより形成できるが、本実施例では簡便な窒化チタンターゲットを利用する窒素雰囲気内での反応性イオンスパッタリング法により形成した。膜厚は約100nmで、比抵抗はおおよそ、10ミリオーム ($\text{m}\Omega$) 程度であった。この窒化チタン薄膜はイオン注入された原子を活性化するための高温でのアニール (熱処理) 時に於ける窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の表面保護膜として、また併せて後述するLEDの電極として用いるためのものである。

【0053】窒化チタン薄膜により窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の表面を保護膜した後、エピタキシャル層を横型熱処理炉内で窒素雰囲気中で温度1080°Cに於いて30分間に亘り、アニール処理を施した。これにより、as-grown状態でn形であった窒化アルミニウム・ガリウム混晶層をキャリア濃度を平均して約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とするp形層に変換した。キャリア濃度はアルミニウム組成を小さくした表面側のアルミニウム組成の遷移領域では、アルミニウムの組成比0.20と一定とする領域に比べて高くなっていた。

【0054】n形インジウム含有窒化ガリウム発光層とイオン注入原子を活性化することによってp形化した窒化アルミニウム・ガリウム混晶層とからなるpn接合を備えた上記のエピタキシャルウェハに公知のパターニング技術、アルゴン/メタン (CH_4) /水素混合ガスを使用するプラズマエッティング等の加工技術を施して、LEDを作製した。p形の電極 (陽極) は上記の如くイオン注入用保護膜を兼ねる窒化チタン薄膜とした。窒化チタン薄膜電極の一部領域にはチタン (Ti) を厚さ約800nmに被覆して方形のボンディング用パッド部を構成した。一方のn形電極 (陰極) は、エッティング加工により一部を露呈させた上記のn形窒化ガリウム成長層上にアルミニウムを真空蒸着することもって形成した。

【0055】直径2インチの基板のほぼ全面に形成され

た約12000個の約 $350 \mu\text{m}$ 角のLEDチップにつき、電気的素子特性、特にpn接合特性を通常のプローピング法により検査した。図15は抜き取り検査で得られた本実施例に記載のLEDの代表的な電流-電圧 (I-V) 特性であって、正常な整流性が得られている。順方向電流の急激な増加を来す「しきい値」電圧、即ち、順方向電圧 (一般に記号 V_f で表される) は検査 (検体) 全数の90%を越える素子について3.70ボルトから3.95ボルトの電圧値間に分布していた。抜き取り検査対象とした約3000個のLEDの平均の順方向電圧値は3.8ボルトとなった。順方向電圧が4ボルトを上回るLEDはエピタキシャル層の極く周縁部 (基板の周縁部) に多く存在したが、エピタキシャル層の中央部 (基板の中央領域) に在るLEDの順方向電圧はほぼ全数が上記の電圧の範囲内となった。また、許容電流を10マイクロアンペア (μA) とした場合の逆方向の耐圧 (逆方向電圧) は5Vを越えていた。例えば、逆方向電圧 (記号 V で表されることが多い) が3~4ボルトと低い低耐圧のLEDも存在したが、それはエピタキシャル層の周縁部 (基板の周縁部に相当) に限られていた。エピタキシャル層の中央部領域でのこの様な低い V_r の低耐圧のLEDの存在は希有であった。即ち、周縁部を除くエピタキシャル層のほぼ全域に亘り正常なpn接合特性を有するLEDが作製された。エピタキシャル層を構成するエピタキシャル層構成層、特にpn接合を構成する構成層が多数の間隙やピットを内在する様な表面状態が劣悪なものであると、ピットを介した素子動作電流の短絡のために正常な整流性を呈する良好なpn接合特性が得難いのは周知の事実である。上記の検査結果により、本発明によれば結晶性と表面状態の共々に優れるII-I族窒化物半導体層からLED用途のエピタキシャル層を形成することができる事が明白に示された。

【0056】次に上記LEDに順方向電流を流通し発光特性を評価した。順方向電流を20mAとした際の発光中心波長は約445nmであり、発光色は青色であることが観察された。この発光中心波長は順方向電流値が5mAでは約443nmであり、50mAでは440nmと順方向電流値の増大により僅かに短波長側に移行するものの、順方向電流値に依る特に顕著な発光中心波長の移動は認められなかった。発光波長の面内分布は小さく、例えば室温に於いて順方向電流を20mAとした場合、 $445 \pm 2 \text{ nm}$ の範囲に検査対象としたLEDのほぼ全数 (>90%) が収納される程、均一であった。またこの中心波長の青色発光に加え、波長を約380~390nmとする近紫外領域の発光も観測された。順方向電流が50mA以下ではこの近紫外領域の発光スペクトルの強度は上記の青色発光スペクトルの強度を上回ることはなかった。また、発光中心波長は測定温度 (LEDの温度) に依存して極端に変化することはなく、測定温度を室温から液体ヘリウム (He) 温度の4.2K (ケ

ルビン)に低下させても発光中心波長の移動量は僅か土2 nm程度であった。本発明に係わるバッファ層を具備したIII族窒化物半導体エピタキシャルウエハから得られるLEDの特徴は、発光中心波長の均一性に加え、例えば、順方向電圧を20 mAとして室温で測定される波長約445 nmとする主発光スペクトルの半値幅(所謂、略称FWHM値)等の発光特性の均一性にある。

【0057】(比較例2)電気的特性及び発光特性を比較するため、実施例4とは形態を異にするバッファ層を備えたIII族窒化物半導体エピタキシャルウエハからLEDを作製した。バッファ層以外のエピタキシャル層の成長条件並びにそれらのエピタキシャル層を形成するための成長手順及び操作は、p形化の手法以外は実施例4記載の内容と全く同一とした。

【0058】比較例2に於けるバッファ層は実施例4と同じくサファイアC面基板上に温度750°Cで成長させた。成長時には電子式恒温槽により13°Cに保持されたトリメチルガリウムを毎分5ミリリットルのバブリング用水素ガスにより成長反応系に供給した。アンモニア(濃度100%)ガスの成長反応系への供給量は毎分0.7リットルとした。V/III比は従って、 2.3×10^3 と実施例4に比較すれば約1/4となった。搬送(キャリア)ガスとしては水素のみ使用し、その流量は毎分8リットルとした。成長雰囲気は水素のみから構成された。トリメチルガリウムを随伴する水素バブリングガスの成長反応系への添加を40分間継続して、層厚を110 nmとする窒化ガリウムバッファ層を得た。

【0059】同一条件下で得たアンドープ窒化ガリウムバッファ層の断面TEM法に依る観察からは、このバッファ層はas-grown状態で既に、天板部が角錐となつた単結晶粒の集合体から構成されているのが示された。これらの単結晶粒は相互に間隙なく緻密に密集しており、結晶体相互の合着面(接合界面)は(0001)-サファイア基板表面に対して鉛直上方に直線的に延在していた。即ち、単結晶粒の合着による粒界面は基板表面の鉛直上方にほぼ垂直に発達していた。更に、高倍率での格子像観察により、各単結晶粒は格子面を互いにはほぼ平行にして合着していることが判明した。格子面間の交差角度は不均一で、最大では25度(°)に達するのも見受けられた。この様にバッファ層の成長温度の上昇に伴つて交差角度が大とする合着様式が出現する傾向がある原因は不明である。また、格子面の配列方向を他とは異なる単結晶粒が混在する原因については、例えばそもそも格子不整合の関係にあるサファイア結晶基板と窒化ガリウムバッファ層との間に発生する格子歪がバッファ層の成長温度の上昇に伴い増大する、或いは両者間の熱膨張率の差異により導入される機械的な歪が成長温度の上昇に伴い増大するため等が推量されるが、断定するに至つてはいない。本比較例に於けるバッファ層は実施例4と同じく単結晶粒の集合体であることに替わりは

ないが、その集合体を構成する各単結晶粒の断面形状、格子面の交差角度及び単結晶粒の合着面(粒界)の発達の様態に於いて、実施例4に記載のバッファ層のそれらとは明らかに相違するものであった。

【0060】このバッファ層上に実施例4記載の成長方法に従いアンドープn形窒化ガリウム層、n形インジウム含有窒化ガリウム発光層及びp形窒化アルミニウム・ガリウム混晶層を順次、成膜した。p形窒化アルミニウム・ガリウム混晶は、その成長時にビスシクロペンタジ

10 enylmagnesium (bis-cyclopentadienylmagnesium: ((CH₃)₂C₅H₄)₂Mg) をマグネシウムのドーピング源として添加した後、アルゴンガス雰囲気内で800°Cで20分間アニールする従来方法によって得た。得られたp形キャリア濃度はドーピングされたマグネシウムの原子濃度 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に対して、僅か $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。実施例4に記載の注入されたマグネシウムイオンのp形キャリアとしての活性化率と比較すれば約1/4の効率の低さであった。ちなみに、本比較例のバッファ

20 層上に同様の積層構成をもつて形成されたアンドープ窒化アルミニウム・ガリウム混晶層に実施例4と同じくマグネシウムをイオン注入したところで、注入したマグネシウム原子の濃度が 10^{20} cm^{-3} を越えるにも拘らず、p形キャリアとして電気的に活性化されるのは、やはり $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度と少量であった。

【0061】このエピタキシャル層の最表面は角錐状の突起が多量に存在した。これらの角錐は底面を六角状とするものであり、上記の単結晶粒の頂部を構成する角錐とほぼ相似する形状を有していた。角錐状突起物の側壁

30 間は当然の事ながら窒化アルミニウム・ガリウムが存在しないため、底面部が互いに密着していない突起が在る領域では、窒化アルミニウム・ガリウム層の下地となつてているn形のインジウム含有窒化ガリウム発光層の表面が露呈していた。また、角錐状の突起が存在しない表面領域には、ピットが平面密度にして 10^4 cm^{-2} を越える程、多量に発生しているのが認められた。図16は本比較例に係わるエピタキシャル層の断面TEM(透過電子顕微鏡)明視野像の模式図である。同図に示す様に、窒化ガリウムバッファ層(102)を構成する各単結晶粒(113)は高温の成長温度に曝された後にあってもその結晶形態を殆ど変えることなく密に集合して基板表面を被覆していた。また、単結晶粒(113)が相互に合着した境界側面(114)は基板(101)表面から垂直方向に直線的に発達していた。その境界側面(114)を起源として転位(116)が発生し、これが基板

40 (101)表面に対して上方に延在しているのが認められた。この転位(116)はバッファ層(102)上に堆積されたアンドープ窒化ガリウム成長層(117)の内部に浸透し、更に、同層上のインジウム含有窒化ガリウム発光層(127)及びエピタキシャル層の最表層で

ある窒化アルミニウム・ガリウム混晶層（128）の表面に迄、到達していた。ピットはこれらのエピタキシャル層構成層を貫通して来た転位（116）が窒化アルミニウム・ガリウム混晶層（128）表面の到達した領域に対応して存在していた。これより、ピットがバッファ層からエピタキシャル層構成層を貫通して伝搬していく転位に起因して発生するものであることが判明した。従って、バッファ層を例え単結晶粒から構成するにしても、上部のエピタキシャル層構成層への容易な転位の伝搬をもたらす合着形態をもって集合した単結晶粒からなるバッファ層は、それが表面状態の粗悪さを帰結することから好ましいものではなかった。

【0062】電極を実施例4記載の材料並びに方法で形成し、一辺を約350μとする正方形のLEDチップを構成した。通常の自動プローバーを使用したプローピング（探針法）により約3000個のLEDチップについて接合特性の抜き取り検査を実施した。測定されたI-V特性の大部分は図7に掲示した如くの印加電圧の極性に無関係に電圧にはほぼ比例して正・負両電極間に電流が流通する整流性の無いものとなった。即ち、電流の流通する経路内には整流性をもたらす正常なpn接合が形成されていないことを示した。このI-V特性はむしろ同一の伝導形の半導体層の接合によるオーミック（ohmic）接触の形成を示唆した。上記の如く、本比較例で得られるエピタキシャル層構成層の表面状態は粗悪であって、最表層のp形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層は突起やピットが発生するために連続性に欠けるものとなった。この様な領域では、p形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層より下層の発光層などのn形半導体層が露呈していた。これにより、最表層の表面上に配置される電極材料がn形の発光層等に直接、接触する事態を招く。従って、図7に示す様な異常な電流-電圧特性は、最表層表面上にp形層用として敷設したはずの電極がn形層に接触するため正・負両電極間にはn形の半導体層のみが介在する状態となることに起因すると説明できた。一方、正常な接合特性を呈する数少ないLEDからは、中心波長を約445nmとする青色光が発光された。順方向電圧も約3.8から4.0ボルト(V)であった。しかし、良好なpn接合特性を呈するチップが数少ないので、正常な発光特性を呈するLEDは抜き取り検査対象とした検体総数の10%程度であった。要約すれば、同じ単結晶粒の集合体からバッファ層を構成すると云えども、本発明に係わる形状或いは格子面の平行性を持ち合わせない単結晶粒の集合体からなるバッファ層は、成長層の良好な表面状態も、また、正常な接合特性を有する素子も提供できない。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、表面状態及び結晶性に優れるIII族窒化物半導体エピタキシャル層の形成が達成される。その結果、表面状態及び結晶性に優れるIII

族窒化物半導体エピタキシャル層から構成される例えば発光素子用途のエピタキシャルウェハから、均一な特性の素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の非晶質から構成されるバッファ層の構成要素を示す断面模式図である。

【図2】バッファ層内に散在する単結晶粒を核として成長島が発生し、発達する模様を示す想像図である。

【図3】バッファ層上に発生した成長島が相互に合着して層となる模様を示す模式図である。

【図4】従来の技術に係わるバッファ層を高温の成長環境下に曝した場合に非晶質体が消失して基板の表面が露呈する模様を示す模式図である。

【図5】バッファ層を構成する非晶質体の消失により基板表面が露呈した場合の、高温成膜時に於ける成長島の実際の発生、成長の模様を示す模式図である。

【図6】表面にピットが密集して発生する領域に於ける化合物半導体エピタキシャルウェハのエピタキシャル層の断面模式図である。

【図7】ピット（間隙）を多く含むエピタキシャル層から作製されたpn接合型III族窒化物半導体発光素子の電流-電圧特性の一例である。

【図8】成長温度を620℃として成長させた単結晶粒から構成される本発明に係わる窒化ガリウムバッファ層の断面TEM（透過電子顕微鏡）像を示す模式図である。

【図9】従来から単結晶層が形成されるといわれる温度(920℃)で成長させた窒化ガリウムバッファ層の断面TEM像を示す模式図である。

【図10】アンモニア/トリメチルガリウム反応系により600℃で成長した窒化ガリウムバッファ層の断面TEM像の模式図である。

【図11】サファイアC面基板上に650℃で成長させた窒化ガリウムバッファ層の断面TEM像の模式図である。

【図12】実施例2に係わる窒化アルミニウム・ガリウム混晶バッファ層の断面TEM像の模式図である。

【図13】高温の成膜環境下に曝した際の従来の技術に係わる非晶質バッファ層の変化とピットや突起の発生との因果関係を示すためのエピタキシャル層の断面TEM像の模式図である。

【図14】実施例4に記載の本発明に係わる単結晶粒からなるバッファ層を具備したIII族窒化物半導体エピタキシャル層の明視野断面TEM像を示す模式図である。

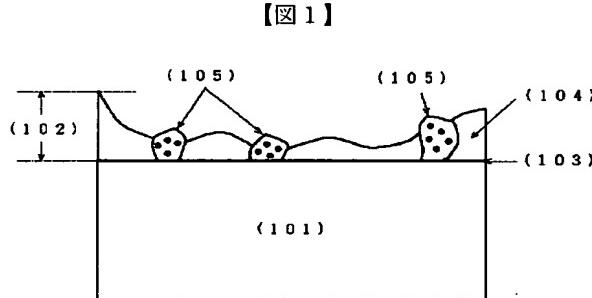
【図15】実施例4に記載の本発明に係わる単結晶粒からなるバッファ層を具備したIII族窒化物半導体エピタキシャル層から構成された発光素子(LED)の代表的な電流-電圧特性(I-V)特性を示す図である。

【図16】比較例2に係わるバッファ層を具備するエピタキシャル層の断面TEM像を示す模式図である。

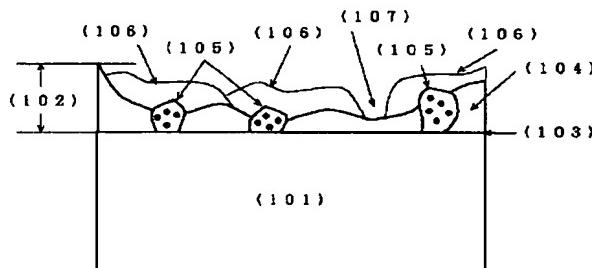
【図17】バッファ層を構成する窒化ガリウム単結晶粒の交差角度とバッファ層上に成長した窒化ガリウム成長層の回折パターンの半値幅の関係を示す図である。

【符号の説明】

- (101) 基板
- (102) バッファ層
- (103) 基板／バッファ層界面
- (104) 非晶質体
- (105) 単結晶粒
- (106) 成長島
- (107) 空隙(ピット、細孔)
- (108) 非晶質体が消失し、基板表面が露呈した領域
- (109) 非晶質体を高温環境下に曝した際に結晶化を起こした領域
- (110) III族窒化物半導体層の重層からなるエピタキシャル層
- (111) 伝導形をp形とする第一のエピタキシャル層構成層
- (112) 伝導形をn形とする第二のエピタキシャル層構成層
- (113) バッファ層を構成する単結晶粒
- (114) バッファ層を構成する単結晶粒の外周側面



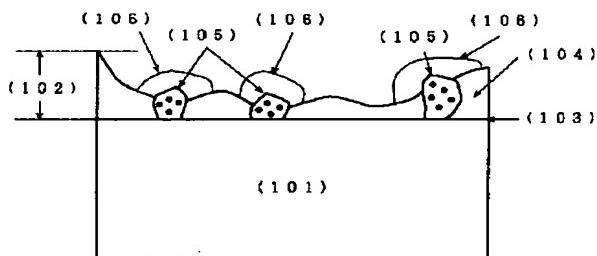
【図1】



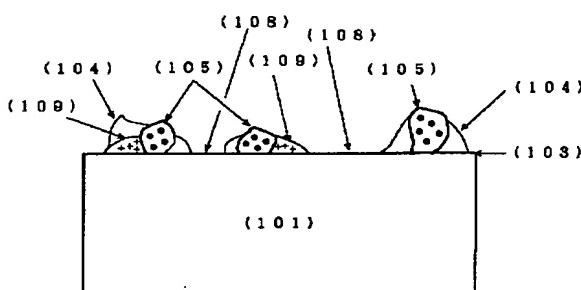
【図2】

- (115) バッファ層を構成する単結晶粒の頂部の天板部
- (116) 転位
- (117) 高温で成膜された窒化ガリウム成長層
- (118) 単結晶粒
- (119) 格子面が重層される方向(格子面像に垂直な方向)
- (120) 断面TEM法により撮像される格子面像
- (121) 格子面像に対する垂線が互いに交差する角度(交差角度)
- (122) バッファ層を構成する単結晶粒の横幅
- (123) 従来のバッファ層の一構成要素である多結晶体
- (125) 窒化ガリウム系成長層表面上に出現する突起
- (126) 積層欠陥を主とする結晶欠陥
- (127) インジウム(In)を含有する窒化ガリウム高温成長層
- (128) 窒化アルミニウム・ガリウム混晶高温成長層
- (129) 単結晶柱の側壁
- (130) 単結晶柱の天板部
- (131) 角錐の頂部

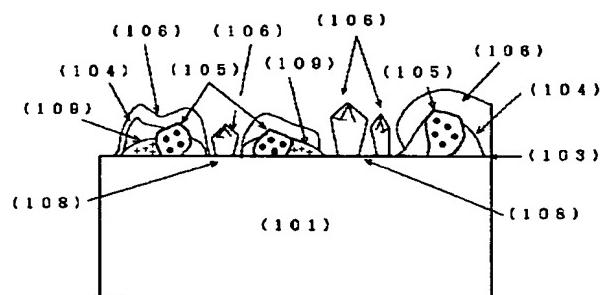
【図3】



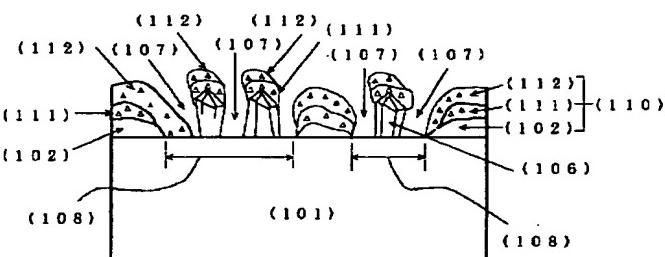
【図4】



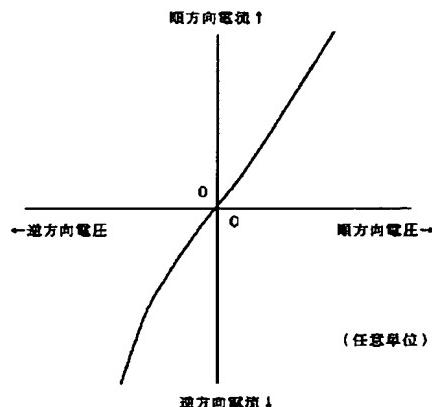
【図5】



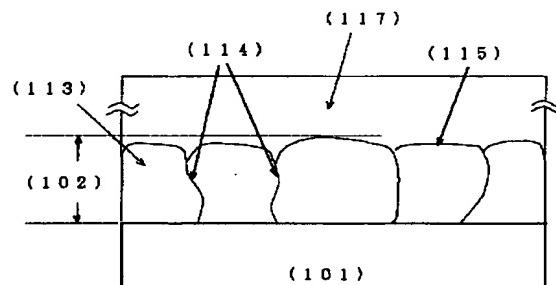
【図6】



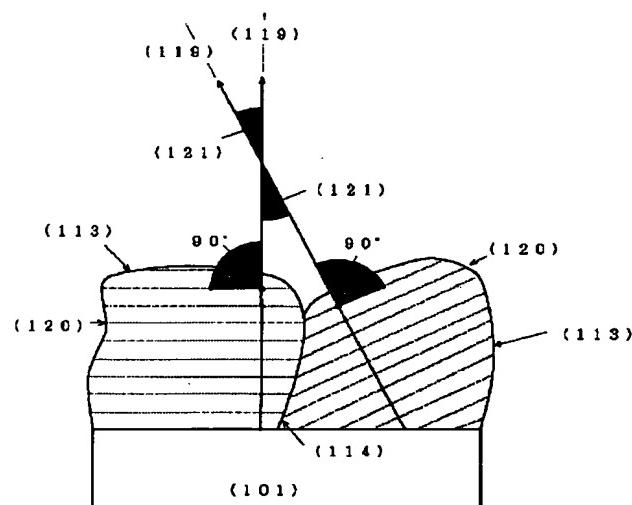
【図7】



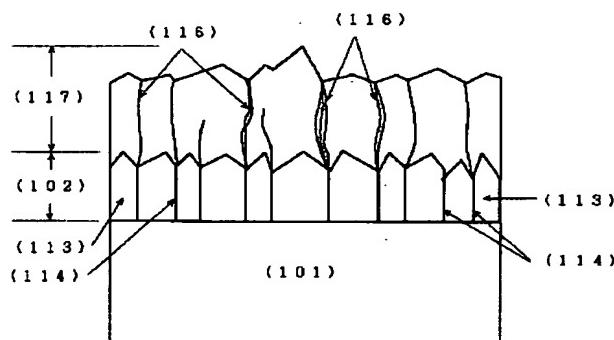
【図8】



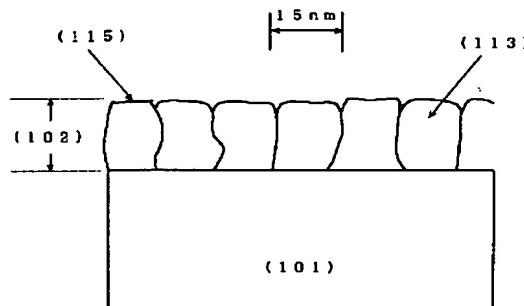
【図10】



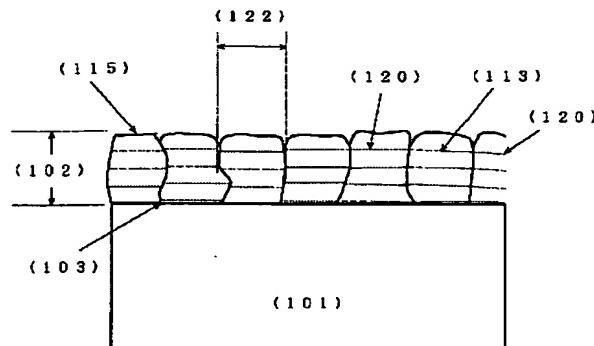
【図9】



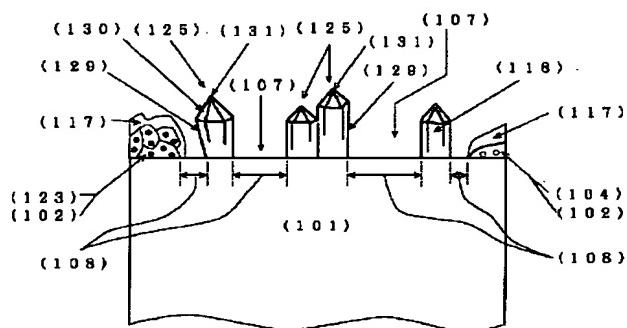
[図11]



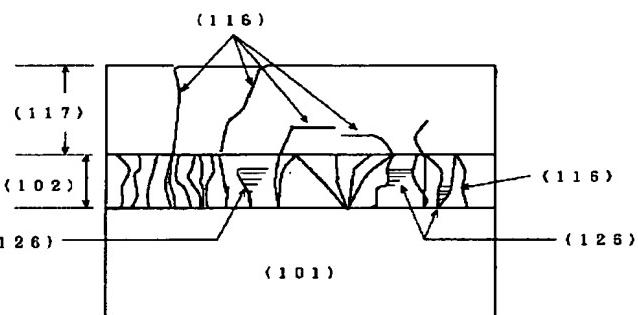
【图12】



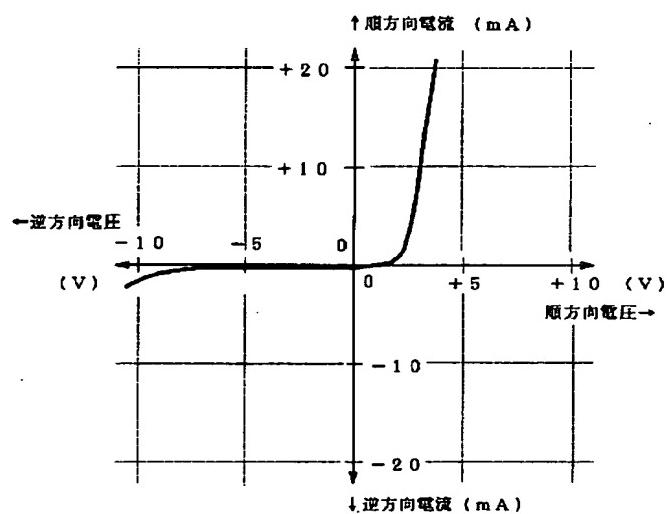
[図 13]



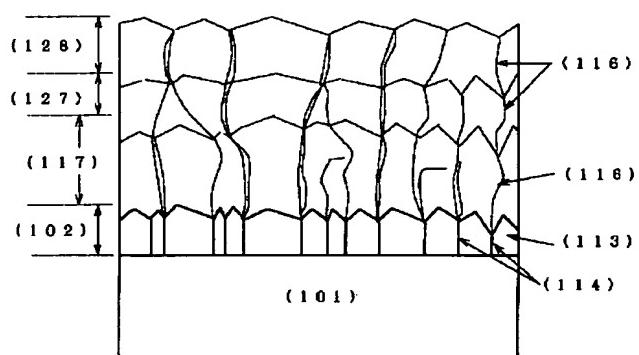
【図14】



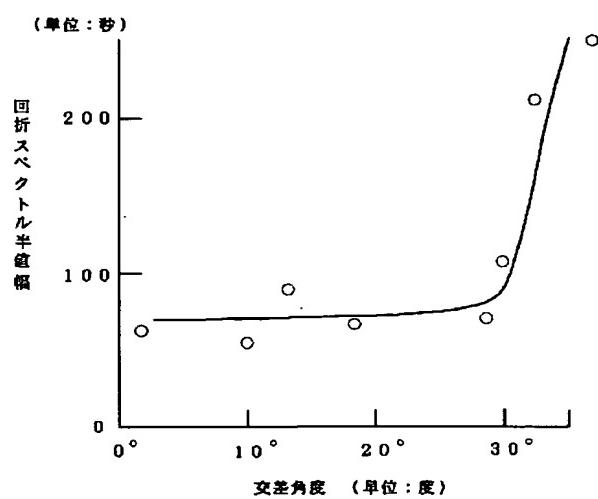
【图 15】



【図16】



【図17】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.